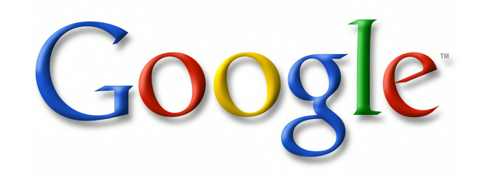
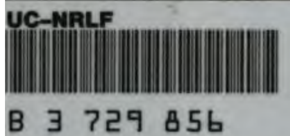
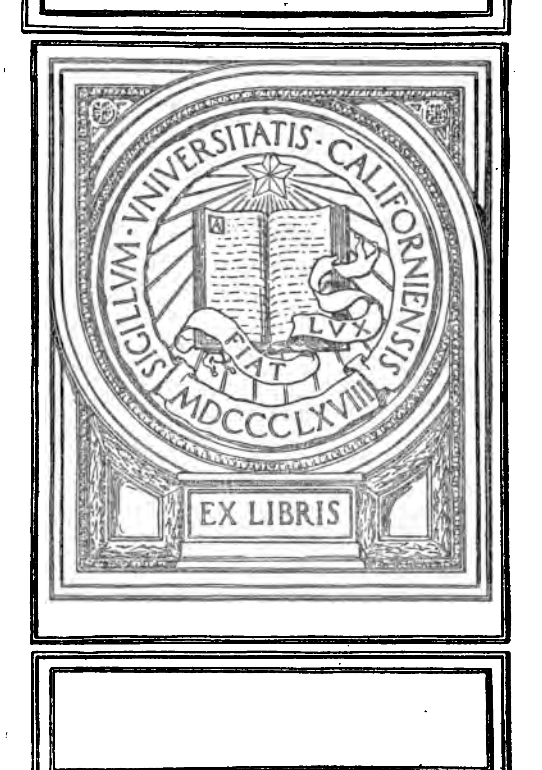



W1
AN
327E


UC-NRLF
B 3 729 856


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS.

M. BOTTER.
CAMPREDON.
CLUSS.
H. CORMIMBŒUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.
CH. FRANCHE.
GAROLA.
GESCHWIND.
A. GIRARD.
ED. GOUTAL.
GROSMAN.
F. JEAN.
G. A. LE ROY.
L. LÉVY
LINGRAND.
MAGNIER de la SOURCE
MANGET.
MENOZZI.
MERCIER.
A. MIGNOT.
DE MOLINARI.
MONTPELLIER.
PELLET.
PEYTOUREAU.
PORTES.
POZZI-ESCOT.
DE ROCHEFONTAINE.
SCHIRMER.
SELLIER.
SIDERSKY.
SOREL.
TRILLAT.
P. TRUCHOT.
VANDEVYVER.
VICARIO.
WILLENZ.
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,
Ancien Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

TREIZIÈME ANNÉE — TOME TREIZIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1908

ERRATA

Dans l'article de M. Robin sur le dosage du formol, n° de février 1908, page 55, 22e ligne, au lieu de : « 50cc. — (1cc.5 + 15cc.2 + 0cc.5) = 33cc.25 », lire : « 50cc. — (1cc 5 + 15cc.2 + 0cc.05) = 33cc.25 ».

Dans l'article intitulé : *Critique de la méthode de dosage de l'acidité urinaire de M. Joulie*, qui a paru dans le numéro du 15 avril dernier, page 148, 8e ligne, au lieu de : « *beaucoup plus philosophique* », lire : « *beaucoup plus physiologique* ».

Dans le numéro de juin 1908, p. 210, l'article intitulé : *Dosage simultané du fer et du vanadium par voie volumétrique* a été indiqué comme ayant pour auteurs MM. *T. Warynski* et *A. Mdivani* ; il faut lire : *T. Warynski* et *B. Mdivani*.

Dans l'article de M. Dupont, intitulé : *L'acide citrique naturel dans les vins*, qui a paru dans le numéro de septembre, à la page 339, la phrase qui termine le paragraphe débutant à la 29e ligne et qui est ainsi conçue : « et le trouble est plus persistant que précédemment », doit être complétée par l'addition de ce membre de phrase : « *mais seulement à partir d'une dose supérieure à 0gr.10* ».

A la même page, 38e ligne, au lieu de : « sous peine de conclure à tort soit à la présence de doses d'acide citrique exagérées.. », lire : « *sous peine de conclure soit à la présence, soit à des doses d'acide citrique exagérées...* ».

Page 340, 7e ligne, après la phrase : « Les vins provenant de ces mêmes cépages ont été sulfités », ajouter les mots : « *à la cuve* ».

Même page, 8e ligne, au lieu de : « mes essais ont porté, pour l'année 1907... », lire : « mes essais ont porté, *en outre,* pour l'année 1907... ».

// ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
Année 1908.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur quelques causes d'erreur dans le dosage du phosphore des fers, fontes et aciers,

Par M. G. Chesneau.

Dans ses études classiques sur les méthodes d'analyse des fers, fontes et aciers (1895), M. Carnot a signalé certaines causes d'erreur pouvant intervenir dans le dosage du phosphore sous la forme habituelle de phosphomolybdate d'ammoniaque, et il a précisé les conditions permettant d'y remédier dans sa méthode par *double précipitation*, généralement adoptée dans les laboratoires sidérurgiques. Les divergences que j'ai parfois constatées entre les résultats de cette méthode et ceux obtenus par d'autres, m'ont amené à reprendre l'étude systématique des différents facteurs pouvant influer sur l'exactitude de ce dosage, étude qui me permet d'indiquer brièvement les conditions, non encore signalées à ma connaissance, qui sont susceptibles de fausser ce dosage soit par précipitation incomplète, soit, au contraire, par surcharges anormales en impuretés.

1° *Influence des concentrations respectives du fer et de l'acide molybdique*. — Le volume de 50cc. de réactif molybdique (à 75 gr. de molybdate d'ammoniaque par litre), donné dans la méthode précitée comme convenant jusqu'à 5 gr. de métal, est suffisant pour des prises d'essai de 1 gr. à 2 gr., mais doit être augmenté proportionnellement pour des poids plus forts.

C'est ainsi qu'avec ce volume de réactif, un acier donnant 0,043 de phosphore pour 100 en partant de 1 gr., n'a plus fourni qu'un précipité insignifiant avec une prise d'essai de 5 gr., et, avec ce dernier poids, 100cc. de réactif ont fourni un précipité de phosphomolybdate ne correspondant qu'à une teneur de 0,03 p. 100; 1 gr. du même métal n'a donné aucun précipité avec 10cc. de réactif molybdique, et l'on n'a trouvé que 0,038 p. 100 de phosphore avec 20cc. de réactif ; la précipitation du phosphore n'est, en définitive, complète qu'à partir de 30cc. de

réactif par gramme de métal, ce qui conduit à employer 150 cc. pour les prises d'essai de 5gr., usitées dans le cas de métal très peu phosphoreux.

La nécessité de cet énorme excès de réactif tient, ainsi que je l'ai constaté, à la solubilité considérable du phosphomolybdate d'ammoniaque dans les sels ferriques, atteignant 0gr.215 par gramme de fer dissous à l'état de sulfate ferrique dans 25 cc. d'eau) ; il s'établit ainsi un équilibre entre les deux systèmes opposés :

phosphomolybdate d'amm. + sulfate ferrique = phosphomol. ferrique + sulfate d'ammoniaque.

qu'on ne peut faire tendre vers la précipitation complète du phosphomolybdate d'ammoniaque qu'en employant un grand excès d'acide molybdique et de sels ammoniacaux, conformément aux lois générales de l'équilibre dans les doubles décompositions salines.

2° *Pertes par lavage du phosphomolybdate d'ammoniaque.* — On admet en général que, pour éliminer l'excès de réactif molybdique ou de sels ferriques mouillant le précipité de phosphomolybdate, il convient de faire précéder le lavage final à l'eau pure d'un lavage avec de l'eau faiblement azotique ou avec une solution diluée de nitrate d'ammoniaque ; cette pratique n'est pas justifiée.

J'ai, en effet, observé que, si, sur du phosphomolybdate lavé à l'eau pure, jusqu'à ce que le filtratum ne produise plus de coloration brune dans le prussiate jaune, on verse de l'eau azotique ou nitratée. le filtratum rebrunit alors le prussiate. Ainsi amené à vérifier la solubilité du phosphomolybdate d'ammoniaque dans ces différents liquides, j'ai obtenu les chiffres suivants par évaporation à siccité (et au besoin chauffage à 400° du résidu) de solutions limpides et incolores de phosphomolybdate d'ammoniaque, saturées à 15° par contact très prolongé avec un excès de ce corps :

		Eau nitratée	
	Eau pure	à 5 p 100	à 10 p. 100
Phosphomolybdate dissous par litre	0gr.030	0gr.099	0gr.113

	Eau azotique		
	à 1 p. 100	à 5 p. 100	à 10 p. 100
Phosphomolydate dissous par litre.	0gr.371	0gr.682	0gr.901

On voit ainsi que le meilleur liquide de lavage est encore l'eau

pure, et que les pertes au lavage sont bien moins fortes avec celle-ci qu'avec l'eau azotique. Il est à noter que le nitrate d'ammoniaque, qui, en présence du réactif molybdique, rend la précipitation du phosphomolybdate plus complète, dissout celui-ci quand il est seul ; cela tient à son hydrolyse en solution neutre, qui libère des traces d'ammoniaque, car, en acidifiant à peine l'eau nitratée saturée de phosphomolybdate, on y produit à la longue un léger précipité.

3° *Surcharges dues à l'entraînement de molybdate acide d'ammoniaque.* — Cette cause d'erreur, déjà signalée par M. Carnot, peut prendre, dans certaines conditions susceptibles de se réaliser en pratique, une importance plus considérable qu'on ne l'a soupçonné jusqu'ici.

J'ai constaté que le molybdate acide d'ammoniaque (tétramolybdate de Berlin), que dépose en abondance, sous forme d'aiguilles blanches enchevêtrées, le réactif molybdique longtemps chauffé (dès 60°), a la curieuse propriété, tout en restant soluble dans l'eau pure ou azotique, d'être reprécipité de ses solutions par l'azotate d'ammoniaque, et cela, d'autant plus complètement qu'il a été chauffé plus longtemps ou à plus haute température. Ce phénomène n'est pas sans analogie avec la précipitation bien connue de certains oxydes condensés. La redissolution dans l'ammoniaque du molybdate acide ne lui fait pas perdre entièrement cette propriété.

Si donc, en vue d'obtenir une précipitation plus complète du phosphomolybdate, on a chauffé longtemps, à feu nu ou sur bain de sable, le ballon contenant la liqueur phosphorique additionnée de réactif molybdique, et qu'il se soit produit un précipité important de ce molybdate acide mélangé au phosphomolybdate, la purification de celui-ci, par redissolution dans l'ammoniaque et réacidification, pourra être illusoire, le molybdate acide se reprécipitant partiellement avec le phosphomolybdate, sous l'action du nitrate produit dans la neutralisation de l'ammoniaque. Pour éviter autant que possible cette surcharge, on doit donc produire le phosphomolybdate à température modérée, même si l'on a l'intention de le purifier par une seconde précipitation.

Je poursuis des recherches, déjà fort avancées, sur les variations de composition du phosphomolybdate d'ammoniaque suivant les concentrations respectives des réactifs en présence ; les données précédentes permettent d'en expliquer facilement les résultats.

Méthode de détermination de l'alcool du vin.

Par MM. Marcel Duboux et Paul Dutoit.

Toutes les méthodes de dosage de l'alcool dans le vin sont basées sur la détermination des constantes physiques de mélanges d'eau et d'alcool. On a successivement proposé la densité, la tension superficielle (tubes capillaires ou compte-gouttes), la température d'ébullition, la tension de vapeur (température d'inflammabilité de la vapeur), la conductibilité électrique, l'indice de réfraction, etc. Lorsqu'on opère sur le vin, ces constantes physiques ne sont pas seulement fonction des proportions réciproques d'eau et d'alcool, mais elles sont encore influencées par tous les composants du vin, ce qui fait que les renseignements qu'elles fournissent sur la teneur du vin en alcool ne sont jamais qu'approximatifs.

Par la distillation, on sépare assez complètement l'alcool, et l'on a admis que les petites quantités d'acides, d'aldéhydes, de glycérine, d'éthers volatils ne changent pas la densité du distillatum. Il est néanmoins possible, comme nous le montrerons plus loin, qu'on commette une petite erreur résultant de ce que les corps autres que l'alcool et l'eau qui passent à la distillation augmentent un peu la densité du distillatum (d'une unité de la 4e décimale environ).

Le poids spécifique des solutions d'eau et d'alcool varie peu avec la concentration; entre 8 et 10 p. 100 d'alcool, la densité passe de 0,9891 à 0,9866, c'est-à-dire qu'une erreur d'une unité de la 4e décimale dans la détermination de la densité provoquera une erreur de 0,1 p. 100 environ sur le titre en alcool. Pour pouvoir garantir absolument la 4e décimale, les aréomètres ou la balance de Westphall ne suffisent pas; il est nécessaire d'opérer avec le picnomètre, ce qui nécessite deux pesées de précision et une température constante à 0°1 près.

Nous avons cherché une méthode plus rapide et plus sensible que celle des densités, et nous l'avons trouvée dans la détermination des températures critiques de dissolution (TCD). Cette méthode, dont le principe a été énoncé par Duclaux, a été employée entre autres par Crismer pour contrôler la pureté de divers corps. Elle repose sur l'observation de la température à laquelle un mélange de deux ou plusieurs liquides devient homogène.

Lorsqu'on chauffe un mélange de deux liquides, partiellement solubles à la température ordinaire, par exemple l'eau et le phé-

nol (29 p. 100), on observe qu'à partir d'une certaine température (69°) le mélange devient homogène. Cette température, qu'on appelle *température critique de dissolution,* peut être déterminée très exactement soit en chauffant, soit en refroidissant ; dans ce dernier cas, il se forme, à cette température, un trouble opalescent (trouble critique, fausse solution), dont l'apparition est extrêmement nette et peut être notée sans difficulté à 0°1 près.

L'addition d'un troisième corps (l'alcool par exemple), soluble dans les deux liquides, augmente leur solubilité réciproque et par conséquent abaisse leur TCD.

En maintenant constante la proportion d'un des liquides, et en variant la proportion réciproque des deux autres, il arrive fréquemment que la TCD varie proportionnellement avec la concentration (1).

Le problème que nous nous sommes posé consistait à trouver un liquide peu soluble dans l'eau, mais miscible à l'alcool, dont le mélange avec les solutions alcooliques obtenues par distillation du vin donne une température critique de dissolution voisine de la température ordinaire, et variant proportionnellement à la concentration de l'alcool. Les liquides qui nous ont donné les meilleurs résultats sont l'aniline ou le nitrobenzène, préalablement additionnés d'alcool dans les proportions suivantes :

Liquide A : aniline	5 vol.	et	alcool	3	vol.
Liquide B : nitrobenzène	1 id.	et	id.	9	id.

Ces solutions restent inaltérées pendant un temps très long.

En mélangeant 15 cc. du liquide A et 10 cc. d'une solution aqueuse d'alcool, on note les températures suivantes :

	Température critique de dissolution
8 p. 100 (en volume) de la solution aqueuse d'alcool.	43°65
10 — — —	38°85
12 — — — —	34°15

La TCD du mélange varie proportionnellement à la teneur en alcool de la solution aqueuse (distillatum du vin), soit de 2°35 pour 1 p. 100 d'alcool.

La même opération, effectuée avec le liquide B, donne les résultats suivants :

(1) On comprendra que nous ne nous étendions pas sur la théorie des TCD de mélanges ternaires, dont on trouvera un excellent résumé, en même temps que nombre d'observations nouvelles, dans une récente publication de Timmermans (*Zt. physik. Chemie*, 1907, 58, p. 121).

	TCD
	—
8 p. 100 (en volume) de la solution aqueuse d'alcool.	27°35
10 — — — —	25°
12 — — — —	22°6

La variation de TCD avec le pourcentage en alcool de la solution aqueuse est aussi linéaire, soit de 1°2 pour 1 p. 100 d'alcool. Comme il est très facile d'obtenir la température critique de dissolution à 0°1 près (on pourrait même, si cela était nécessaire, la déterminer avec plus de précision , on obtiendra. par le mélange avec le liquide A, une sensibilité correspondant à 1/23 p. 100 d'alcool, et, avec le liquide B, la sensibilité correspond à 1/12 p. 100 d'alcool.

Pour vérifier la méthode, nous avons préparé quelques solutions aqueuses d'alcool, et nous avons déterminé très exactement la densité de ces solutions pour en fixer le titre. Nous avons ensuite pris les TCD de ces solutions additionnées du liquide A ou du liquide B dans les proportions indiquées plus haut. Les TCD correspondent à une teneur en alcool qui est immédiatement donnée par les tables précédentes. La comparaison des résultats montre que les écarts entre les trois méthodes de dosage sont très faibles et n'atteignent que dans un cas 0,09 p 100, soit en moyenne 0,06 p. 100. Entre les teneurs en alcool déterminées par les TCD avec l'aniline et le nitrobenzène, les écarts sont encore bien plus faibles.

0/0 d'alcool d'après la densité	0/0 d'alcool d'après la TCD avec A (aniline)	0/0 d'alcool d'après la TCD avec B (nitrobenzène)	Ecarts maximum entre les 3 méthodes 0/0
—	—	—	—
8.00	8,02	8.05	0.05
9,10	9,02	9,10	0,08
9.56	9,65	9,65	0,09
9,92	9,85	9,85	0,07
11,17	11,20	11,18	0,03
12,93	12,90	12,85	0,08

Nous avons ensuite appliqué la méthode de TCD au distillatum de plusieurs vins, en comparant toujours les résultats avec ceux que fournit la méthode des densités.

Désignation des vins	0/0 d'alcool d'après la densité	0/0 d'alcool d'après la TCD avec A (aniline)	0/0 d'alcool d'après la TCD avec B (nitrobenzène)	Ecarts maximum entre les 3 méthodes
—	—	—	—	—
Collonges	9,18	9,30	9,30.	0,12
Rouge Lavaux	9 73	9,76	9,84	0.11
Lavaux 1884	9,92	9.98	9,98	0,06
Dézaley 1898	10.24	10,33	10,37	0,13
Lavaux 1905	10.24	10,41	10 52	0,28
Lavaux 1906	10.64	10,72	10,80	0,16
Dézaley 1895	11,09	11,15	11,14	0,06
Amignes	11,59	11,57	11,67	0,08

On remarque que la teneur en alcool déterminée par la température critique de dissolution est toujours plus élevée que celle déterminée au moyen de la densité. Nous avons observé cela non-seulement dans les huit exemples cités plus haut, mais pour un nombre beaucoup plus grand d'analyses. La différence est en moyenne de 0,1 p. 100. Cela provient évidemment de ce que le distillatum du vin contient, à côté de l'alcool et de l'eau, de petites quantités d'autres corps.

On peut se demander laquelle des deux méthodes fournit les résultats les plus exacts. Quelques essais auxquels nous avons procédé (addition de traces d'acides, d'éthers aux mélanges d'eau et d'alcool) nous permettent de supposer que c'est la méthode de la densité qui conduit en général à des teneurs en alcool trop faibles. Ce point fera l'objet d'une étude ultérieure.

Comme nous nous étions proposé d'établir, pour le dosage de l'alcool dans le distillatum du vin, un procédé rapide, fournissant des résultats identiques à ceux obtenus par la méthode de la densité, nous avons corrigé la différence, ce qui s'effectue facilement.

Mode opératoire. — L'aniline du commerce, distillée, est additionnée d'alcool à 95° dans les proportions ci-dessus indiquées.

On conserve ce liquide A dans un flacon à l'émeri, en ayant soin de tenir toujours le flacon bouché, afin d'empêcher l'évaporation de l'alcool.

Le liquide B, préparé avec le nitrobenzène et l'alcool dans les proportions ci-dessus indiquées, n'est pas indispensable, car il ne sert qu'à contrôler les résultats obtenus avec le liquide A.

L'appareil pour la détermination de la température critique de dissolution (TCD) se compose d'une éprouvette de 3 centim. 5 de diamètre et 15 centim. de hauteur environ, fermée par un bouchon de liège qui laisse passer librement un petit agitateur de verre (tige de verre recourbée en O à l'extrémité qui plonge dans l'éprouvette). Un thermomètre à petit réservoir, permettant d'apprécier le dixième de degré, est fixé dans le bouchon. Si l'on conserve le même thermomètre pour toutes les déterminations, on ne prendra pas la peine de le vérifier, les indications qu'il fournit étant relatives.

On introduit dans l'éprouvette bien sèche 15 cc. du liquide A et 10 cc. de la solution alcoolique dont on veut doser la teneur en alcool. Le mélange est trouble à la température ordinaire; en chauffant et agitant en même temps le contenu de l'éprouvette, on voit celui-ci s'éclaircir brusquement à la température critique. En refroidissant, le trouble doit s'effectuer exactement à la même température; comme ce dernier processus est plus facile à suivre

que le précédent, on note soigneusement la température à laquelle le trouble se forme. Une table ou un graphique donne la teneur en alcool en fonction de la TCD.

On peut, comme contrôle, répéter l'opération en remplaçant le liquide A par le liquide B et prendre la moyenne des résultats, bien que ce ne soit pas nécessaire. Il est bon d'employer toujours la même pipette de 10 cc. pour mesurer la solution alcoolique et d'avoir une pipette servant exclusivement pour mesurer le liquide A et une autre pour le liquide B. Avec cette précaution, on évite le nettoyage des pipettes entre deux opérations, et l'on diminue les erreurs de mesure du volume.

Afin d'établir la relation entre la TCD et la teneur en alcool cherchée on prépare trois solutions contenant approximativement 8, 10 et 12 p. 100 d'alcool. On prend avec soin la densité de ces solutions avec un picnomètre, ce qui fixe le titre exact. On détermine ensuite leur TCD avec le liquide A ou avec le liquide B. Portant en graphique les résultats p. 100 d'alcool en ordonnée et la TCD en abcisse, on obtient une droite. Si l'on veut que la méthode des TCD fournisse exactement les mêmes résultats que la méthode des densités dans le cas du distillatum du vin, on retranche 0,1 du titre des solutions.

Exemple : trois solutions aqueuses d'alcool avaient une densité de 0,9889, 0,9865, 0,9840, correspondant à une teneur de 8,14 p. 100, 10,07 p. 100 et 12,30 p. 100, et leur température critique, avec le liquide A, était de 43°2, 38°65, et 33°4. En retranchant 0,1 du titre, on a :

0/0 d'alcool	TCD
8,04	43°2
9,97	38°65
12,20	33°4

En portant ces résultats sur du papier quadrillé, on obtient très sensiblement une droite, qui sert à obtenir le pourcentage d'alcool correspondant à une TCD donnée.

Si l'on opère avec le liquide B, on remarque la formation de gouttelettes au milieu du liquide alcoolique; on aura donc soin de chauffer à deux ou trois degrés au-dessus de la température critique de dissolution, et d'agiter vivement jusqu'à ce que le nitrobenzène soit complètement dissous.

Nous ajouterons que les densités qui servent de repère doivent être déterminées très exactement, mais qu'une fois en possession des liquides A et B étalonnés, la détermination de la TCD exige seulement quatre à cinq minutes, tandis que la mesure de la

densité exacte à la quatrième décimale prend infiniment plus de temps.

Voici, pour terminer, les résultats obtenus pour quelques vins d'origines et d'années différentes :

0/0 d'alcool d'après les densités	0/0 d'alcool d'après la TCD
11,59	11,52
11,14	11,17
11,09	11,04
10,70	10,66
10,64	10,66
10,41	10,37
10,24	10,25
10,24	10,36
9,92	9,88
9,90	9,96
9,73	9,70
9,70	9,63
9,30	9,38
9,18	9,20

Comme on le voit, les résultats donnés par les deux méthodes sont très concordants.

Laboratoire de chimie-physique de l'Université de Lausanne.

Dosage de la fécule dans la pomme de terre,

Par MM. L. Pellet et Métillon.

A. *Dosage exact de la fécule dans la pomme de terre.*

Pour l'exécution de ce dosage, nous avons modifié la méthode de Baudry. Voici le mode opératoire que nous avons adopté :

Sur une dizaine de pommes de terre, représentant un échantillon moyen d'un petit lot, on prélève, soit au moyen d'une sonde, soit, de préférence, en découpant des quartiers d'un poids d'environ 100 gr., un échantillon représentant l'échantillon moyen des dix pommes de terre. On passe cette quantité à la presse *Sans-pareille* en plusieurs opérations, et la pulpe fine est bien mélangée.

On pèse alors dans une capsule :

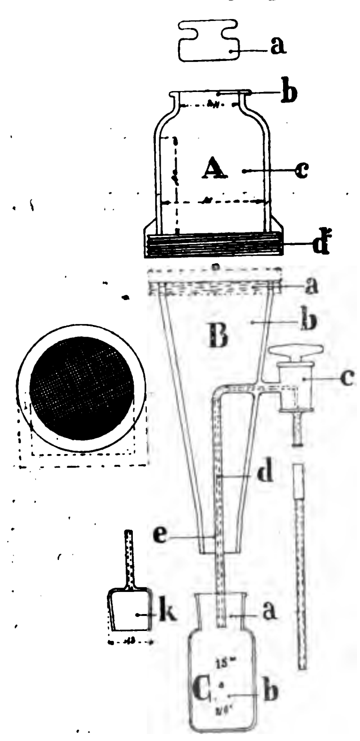
5gr.37 pour le saccharimètre français.
6gr.62 — international à 20 gr.
8gr.65 — allemand.

On jette ensuite la pulpe avec un jet de pissette à eau froide dans un petit entonnoir à courte queue, muni d'un petit tampon de laine de verre; on filtre sous le vide ; on lave avec 20 cc. d'eau

froide. En quelques minutes, l'opération est terminée. On fait alors tout passer, pulpe et laine de verre, dans un ballon de 200 cc en verre spécial ; on ajoute de l'eau pour faire 100 cc., et l'on additionne de 0gr.50 d'acide salicylique. Le ballon, muni d'un long tube de condensation, est chauffé pendant 20 minutes au bain de chlorure de calcium maintenu à 110-115° ; au bout de ce temps, on retire du bain ; on complète presque jusqu'à 200 cc. ; on refroidit ; on ajoute ensuite 1 cc. d'ammoniaque ; on complète exactement à 200 cc. ; on filtre ; on polarise au tube de 200 millim. ; on a ainsi la teneur directe en fécule.

B. *Dosage rapide de la fécule extractible industriellement.*

Nous comprenons sous cette dénomination la quantité maxima de fécule qui peut être considérée comme pouvant être extraite industriellement dans les conditions actuelles. Pour arriver à déterminer cette quantité, nous nous servons des deux appareils suivants :



1° Une râpe presse spéciale de MM. Mastain et Delfosse, destinée à déchirer complètement les cellules de la pomme de terre et à mettre en liberté la fécule ;

2° Un féculo-picnomètre destiné à séparer, au moyen d'un dispositif spécial, la fécule de la pulpe et à doser la quantité de fécule recueillie par la méthode des densités.

Ce dernier instrument se compose de trois parties :

1° La partie A, qui est destinée à recevoir la pulpe à analyser, se compose d'un dôme en verre *c*, muni à sa partie supérieure d'un col *b*, qui est ajusté pour recevoir un bouchon rôdé *a*. A sa partie inférieure, ce dôme porte une monture métallique *d*, munie d'un pas de vis servant à la réunir à la partie B.

2° La partie B est une allonge qui porte, à sa partie supérieure,

une monture qui vient se visser sur la partie A. Ces deux montures sont faites de façon à pouvoir recevoir un tamis circulaire, formé d'une toile métallique bordée sur son pourtour (tamis nº 180-200); le joint parfait de ces montures et du tamis est assuré par des rondelles de caoutchouc qu'on place de chaque côté du tamis.

L'allonge B se termine inférieurement par une partie rôdée qui peut s'engager dans le col du picnomètre C ; elle porte, en outre, un siphon intérieur *d*, dont la branche *e* vient à 15 millimètres du fond du picnomètre lorsque celui-ci est monté sur l'allonge ; ce siphon porte à l'extérieur un robinet permettant de l'utiliser au moment voulu ; sur la tubulure de ce robinet peut se fixer, au moyen d'un petit raccord en caoutchouc, un tube qui forme ainsi la grande branche du siphon.

3º Le picnomètre C, qui peut recevoir un bouchon K, muni d'un tube à trait d'affleurement.

Mode opératoire. — On place la toile métallique servant de tamis dans la monture métallique du dôme A, après avoir mis dans le fond de cette garniture une rondelle de caoutchouc ; on remet ensuite la seconde rondelle, servant à faire le joint, et l'on visse l'allonge sur la partie A, en serrant suffisamment pour obtenir un joint parfait. On place le bouchon sur le dôme, et, tenant l'appareil renversé, on le remplit d'eau par le col de l'allonge. Après avoir rempli d'eau également le picnomètre C, on le place sur le col de l'allonge, puis on remet l'appareil en position verticale normale (sur un support formé d'un anneau coupé qui le maintient en dessous de la garniture métallique) ; on débouche alors le dôme, et l'on introduit 10 gr. de pulpe de pomme de terre obtenus à la presse *Sans pareille*, en rinçant la capsule avec une pissette à eau. Le volume total d'eau à ajouter doit être tel que le dôme soit rempli à moitié ; on introduit ensuite dans le dôme des billes de nickel d'un diamètre de 3 mm. et l'on bouche ; prenant alors l'appareil de façon à maintenir dans la main gauche le picnomètre et dans la main droite l'allonge et le dôme, en plaçant l'index sur le bouchon, on agite de manière à donner des mouvements dans le sens horizontal, pour que les billes de nickel viennent frotter le tamis et dégager les grains de fécule qui peuvent y adhérer. Il est bon, pendant cette agitation, de donner à l'appareil des positions inclinées, de façon à forcer la descente de la fécule, qui tendrait à se fixer sur les parois de l'allonge.

Dès les premiers moments de l'agitation, la fécule se sépare de la pulpe et passe au travers du tamis pour se rendre dans le pic-

-nomètre ; on agite pendant 10 minutes, en faisant varier comme on l'a dit les positions de l'appareil ; on replace alors l'appareil verticalement sur son support, et on le laisse en repos durant un quart d'heure environ ; pendant ce temps, la fécule se dépose dans le picnomètre en une couche très adhérente ; on ajuste à ce moment sur le robinet le tube mobile formant la grande branche du siphon, et l'on décante toute l'eau contenue dans l'appareil, en réglant la vitesse d'écoulement au moyen du robinet ; on a eu soin d'enlever préalablement le bouchon du dôme.

Lorsque l'eau est décantée, on dévisse le dôme ; on enlève le tamis, et l'on rince avec une pissette les parois de l'allonge pour faire tomber la fécule qui peut y adhérer. Le volume de l'eau nécessaire pour le rinçage de l'allonge ne doit pas dépasser le volume de l'eau décantée dans le picnomètre ; on achève de remplir le picnomètre avec de l'eau, en affleurant au volume voulu avec le bouchon à affleurement, et l'on prend le poids du picnomètre plein. Soit x le poids de la fécule contenue dans 100 gr. de pommes de terre, P le poids du picnomètre rempli d'eau, P' le poids du picnomètre contenant la fécule et complété avec de l'eau ; la densité de la fécule étant 1,54, on a :

$$x = (P' - P)\ 28{,}52.$$

Malgré l'état de division auquel est amenée la pulpe par la presse *Sans pareille* et malgré le malaxage qui a lieu ensuite, il y a quelques cellules qui échappent au déchirement. Nous avons fait un grand nombre d'essais pour nous rendre compte de ce qui pouvait ne pas être séparé, et nous avons constaté, en appliquant la méthode Baudry, qu'il restait dans la pulpe une quantité de fécule variant de 0 à 0,3 p. 100 de pommes de terre.

Par conséquent, au point de vue pratique, on peut considérer notre méthode comme suffisamment exacte.

Essai de l'érythrosine. Dosage de l'iode et du chlore en combinaison organique,

Par M. Ferdinand Jean.

L'érythrosine, sel alcalin de la tétraiodofluorescéine, est souvent additionnée de 5 p. 100 de rose Bengale, sel alcalin de la tétraiodochlorofluorescéine, destiné à éteindre la fluorescence de l'érythrosine, et de chlorure de sodium, qui facilite la dissolution du colorant.

En France, l'emploi de l'érythrosine et du rose Bengale est toléré, d'après l'ordonnance du 31 décembre 1890, comme colorant pour les pastillages, les bonbons, les sirops, etc.

En Amérique, les érythrosines ne sont admises à l'importation que si elles sont exemptes de composés iodochlorés, c'est-à-dire de rose Bengale ; il est donc important de rechercher la présence de composés organiques chlorés dans les érythrosines destinées à l'exportation.

Le procédé que nous employons à cet effet consiste à doser le chlore et l'iode dans les cendres résultant de l'incinération ménagée du colorant, puis à faire les mêmes déterminations sur le produit de la calcination du colorant préalablement mélangé avec des carbonates alcalins et un excès de magnésie, obtenue par la calcination du nitrate de magnésium pur. Si l'érythrosine est exempte de composés iodochlorés, le dosage du chlore dans les cendres brutes et dans les cendres obtenues en présence de carbonates alcalins fournit des résultats identiques ; dans le cas contraire, on trouve plus de chlore dans les cendres alcalines que dans les cendres brutes.

Pour le dosage du chlore et de l'iode, nous employons une méthode simple et rapide, qui donne des résultats exacts.

Par exemple, pour l'essai des érythrosines, on calcine à température modérée 0gr.5 du colorant ; on reprend les cendres par l'eau ; on filtre au besoin, et l'on porte à 100 cc. le volume du filtratum.

D'autre part, on mélange au mortier 0gr.5 du colorant avec 0gr.5 de carbonate de soude et 0gr.5 de carbonate de potasse et 5 à 6 gr. de magnésie calcinée pure ; le mélange est calciné dans une capsule de platine à feu modéré, puis au rouge, jusqu'à disparition des matières charbonneuses. La masse blanche est épuisée sur filtre avec de l'eau chaude ; on neutralise avec précaution, à l'aide de l'acide acétique, l'alcalinité du filtratum, et l'on fait 100 cc. de solution.

Sur 50 cc. de chaque solution, on titre l'iode par le procédé Pisani, avec la solution d'argent N/10, en présence de 1 cc. d'une solution d'iodure d'amidon ; on retranche, du volume de solution d'argent employé pour le titrage, le volume reconnu nécessaire pour décolorer 1 cc. d'iodure d'amidon ; on obtient ainsi le nombre de cc. afférents au titrage de l'iode.

Sur les autres 50 cc. de solution, on titre le chlore et l'iode avec la même solution d'argent, en présence du chromate de potasse, on obtient ainsi le nombre de cc. de solution d'argent correspondant à l'iode et au chlore. En retranchant de ce second titre celui afférent à l'iode, on a, par différence, le nombre de cc. de la solution d'argent attribuable au chlore.

Deux échantillons d'érythrosine, essayés par cette méthode, ont donné les résultats suivvnts :

N° 1. Cendres.	27,3	p. 100
Chlorure de sodium dans les cendres brutes après séparation des iodures	13,52	—
Chlorure de sodium dans les cendres alcalines après séparation des iodures	17,78	—

Donc chlorure en excès 4,26 p. 100, correspondant à 2,87 p. 100 de chlore organique.

Conclusion : érythrosine impure.

N° 2. Cendres.	23,4	p. 100
Cendres brutes : iode à l'état d'iodure . . .	20,88	—
Cendres brutes : chlore à l'état de chlorure .	0,40	—
Cendres alcalines : iode à l'état d'iodure . .	42,92	—
Cendres alcalines : chlore à l'état de chlorure.	0,41	—

Conclusion : érythrosine exempte de composés chlorés.

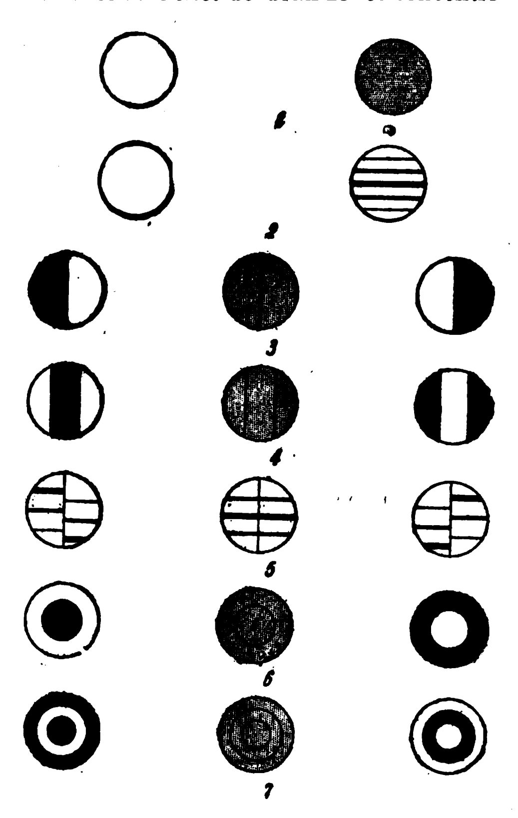
Nouveau polarimètre de M. Pellin,

Par M. Sidersky.

Tous les appareils de polarisation sont composés d'un prisme polariseur et d'un prisme analyseur, qui sont souvent des prismes de Nicol, dont le croisement produit l'extinction totale de la lumière (fig. 1), mais le phénomène de la polarisation y est observé par des dispositifs distincts. L'appareil de Wild produit des franges (fig. 2), et le vieux saccharimètre Soleil, avec sa plaque jumelle de deux quartz de rotations opposées, donne un champ de vision divisé en deux demi-lunes de coloration différente. Les appareils modernes, systèmes Duboscq, Laurent, Schmidt et Haensch, etc., sont à pénombre (fig. 3), les deux demi-lunes étant diversement éclairées lorsque l'appareil n'est pas au point. M. Jobin, d'un côté, et MM. Schmidt et Haensch, d'un autre coté, ont réalisé, par des dispositifs différents, la division du champ de vision en trois zones parallèles (fig. 4). Il y a également le polariscope de Sénarmont, produisant des franges (fig. 5). Le plus répandu en France est le polarimètre Laurent, à pénombre, dont le polariscope se compose d'un prisme de Nicol devant lequel est placée une mince place de quartz, taillée parallèlement à l'axe et couvrant exactement la moitié des champs de vision.

Dans le nouveau polarimètre de M. Pellin, le champ de vision

présente des zones concentriques s'enveloppant les unes les autres, analogues à celles qu'on observe dans les photomètres Lumer et Brodhun. Pour obtenir l'effet de deux zones concentriques (fig. 6), on découpe dans la plaque de quartz demi-onde un disque rond, qu'on colle au centre d'un disque transparent, ou bien on recouvre ce dernier de la plaque de quartz trouée. En découpant dans la plaque demi-onde un disque annulaire et en le collant au centre d'un disque transparent, on obtient la division du champ de vision en trois zones concentriques, faisant paraître une plaque annulaire obscure sur fond clair et alternativement.



On voit ainsi un relief très net, qui disparaît lorsqu'il y a égalité de pénombre, c'est-à-dire au zéro et au point observé avec l'interposition d'une substance active.

Avec le champ de vision à plages concentriques, la position de l'œil est en coïncidence absolue avec l'axe optique de la lunette, qui vise toujours le centre des plages. De plus, pour régler l'instrument, on n'a pas à se préoccuper de la position géométrique verticale de la section de la lame, qui doit coïncider avec son axe.

Ce nouveau polarimètre est d'une extrême sensibilité, et l'observation est plus facile qu'avec le système à demi-lunes. Comme il n'y a rien de changé dans le prisme analyseur, le nouvel appareil peut être appliqué aux saccharimètres à compensateurs, avec l'emploi de la lumière blanche.

Recherche qualitative du nickel à l'état de molybdate double de nickel et d'ammonium,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

J'ai indiqué précédemment (1) un procédé de recherche qualitative du nickel en présence du cobalt, basé sur la formation d'un molybdate double de nickel et d'ammonium, qui s'obtient facilement par double décomposition entre un sel de nickel et le molybdate d'ammonium et qui est insoluble, en solution neutre ou légèrement acide, dans un grand excès de solution saturée de molybdate d'ammonium.

Dans les laboratoires qui ont un grand nombre d'analyses à faire, et particulièrement dans les laboratoires où travaillent de nombreux élèves, le procédé devient à la longue assez coûteux, si l'on ne prend pas soin de régénérer le molybdate. On peut éviter très facilement cet inconvénient en appliquant à cette réaction les lois déduites de la théorie ionique, qui laissent prévoir que le molybdate double de nickel et d'ammonium, s'il est insoluble dans une solution de molybdate d'ammonium, doit l'être vraisemblablement aussi dans une solution d'un autre sel d'ammonium ; c'est effectivement ce que l'expérience confirme.

Pour une recherche qualitative du nickel en présence du cobalt et en l'absence d'autres éléments, on peut opérer comme suit : la solution neutre ou légèrement acide, dans laquelle on soupçonne la présence du nickel, est additionnée d'une petite quantité de solution saturée de molybdate d'ammonium, puis d'un grand excès de solution saturée de chlorure d'ammonium ; on chauffe légèrement ; on agite, et, s'il y a du nickel, la solution se trouble en quelques minutes et précipite. Dans ces conditions, on réduit des 4/5 la consommation en molybdate d'ammonium.

On peut préparer à l'avance, pour la recherche du nickel, un réactif fait avec une solution saturée de chlorure d'ammonium renfermant 1/10 de molybdate d'ammonium.

Recherche de l'acide tartrique dans les cidres,

Par M. G. A. Le Roy.

La méthode officielle prescrite aux laboratoires d'Etat pour caractériser l'acide tartrique dans les cidres consiste à titrer acidimétriquement la crème de tartre, conformément à la méthode donnée pour cette recherche dans les vins.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907,* p. 393.

La précipitation de la crème de tartre par cette méthode dans les cidres, les boissons de cidres ou cidres artificiels, donne fréquemment lieu à un précipité complexe où la crème de tartre est difficilement visible.

Je propose la méthode suivante, purement qualitative, pour déceler la présence de l'acide tartrique ou des tartrates ajoutés dans les cidres.

Elle est basée sur les réactions colorées de la solution sulfurique de résorcine ou de pyrogallol en présence des différents acides organiques. Une telle solution, chauffée et ajoutée à l'acide tartrique, donne, on le sait, une coloration carmin intense ; avec l'acide citrique, on n'observe pas de coloration; avec l'acide malique, il y a production d'une coloration jaune-citron foncée, virant à l'orangé par excès de chauffage ; avec l'acide lactique, même coloration, mais plus orangé dès le début (1).

La technique de l'opération est la suivante : dissoudre à froid une à deux parties de résorcine ou de pyrogallol dans 100 parties d'acide sulfurique pur. D'autre part, traiter le cidre par un excès d'acétate basique de plomb; laver le précipité à l'eau froide ; le décomposer par H^2S ; faire bouillir la liqueur filtrée ; la neutraliser par le bicarbonate de soude ; l'évaporer à siccité au bain-marie; arroser le résidu avec une dizaine de gouttes du réactif sulfo-résorcine ou sulfo-pyrogallique; chauffer ; une coloration violette (masquant la coloration jaune-citron de l'acide malique) est l'indice de la présence de l'acide tartrique dans le produit.

Dosage du lactose dans le lait,

Par M. C. Carrez,
Professeur à la Faculté libre de médecine et de pharmacie de Lille.

Lorsqu'on dose une substance en solution dans un liquide trouble, il faut tenir compte du volume occupé par l'insoluble, si l'on veut avoir un dosage rigoureusement exact. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce volume.

Soit, en effet, K le volume de liqueur précipitante utilisée pour clarifier un volume V d'une solution trouble, renfermant x de liquide et $(V - x)$ d'insoluble; la richesse en un élément soluble *quelconque* de la solution trouble et du liquide clarifié est évidemment en raison inverse des volumes V et $(x + K)$.

(1) Le métacrésol donne, dans les mêmes conditions, une coloration carminée ; l'ortho et le paracrésol donnent une coloration moins nette ; la coloration obtenue est plus brune.

En appelant a la richesse de la solution trouble et α celle du liquide clarifié, on a :

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{x + K}{V} \qquad (1)$$

Si, avant de filtrer, on ajoute au mélange une quantité E, E' d'eau, on aura encore :

$$\frac{a}{\alpha'} = \frac{x + K + E}{V} \qquad (2)$$

$$\frac{a}{\alpha''} = \frac{x + K + E'}{V} \qquad (3)$$

Des équations (1) et (2) on tire, par soustraction :

$$\frac{a}{\alpha'} - \frac{a}{\alpha} = \frac{E}{V}$$

d'où

$$a = \frac{E}{V} \cdot \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'} \qquad (4)$$

Des équations (2) et (3) on déduit de même ;

$$a = \frac{E' - E}{V} \cdot \frac{\alpha'\alpha''}{\alpha' - \alpha''} \qquad (5)$$

Remarquons que, si une partie des éléments dissous dans le liquide x concourt à la formation du précipité (qui ne doit, bien entendu, renfermer aucune parcelle du corps à doser), son volume diminue et devient x' ; pour la même raison, K peut devenir K'. Les valeurs de α et α' sont alors modifiées : les formules (1) et (2) deviennent :

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{x' + K'}{V} \qquad (1 \textit{ bis})$$

$$\frac{a}{\alpha'} = \frac{x' + K' + E}{V} \qquad (2 \textit{ bis})$$

mais la formule (4) ne change pas, et le rapport $\frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'}$, qui est égal à une constante $\frac{V}{E} \cdot a$, reste constant. Il n'y a donc pas à se préoccuper de la diminution possible de x et de K dans la clarification, puisque cela est sans influence sur le calcul de a.

En faisant varier E, et c'est là le point intéressant de cette

méthode, qui a déjà été utilisée (1), on a autant (et même plus, comme nous allons le voir) de valeurs correspondantes de a, qui peut être ainsi calculé d'une façon très précise en prenant la moyenne des résultats.

Si l'on fait, par exemple, E successivement égal à $\frac{V}{5}$, $\frac{V}{2}$, V, la formule (4) donne *trois* valeurs pour a :

$$a = \frac{1}{5} \cdot \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'} \tag{6}$$

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\alpha''}{\alpha - \alpha''} \tag{7}$$

$$a = \frac{\alpha\alpha'''}{\alpha - \alpha'''} \tag{8}$$

et la formule (5) en donne également *trois*, soit en tout *six* valeurs pour a :

$$a = \frac{3}{10} \cdot \frac{\alpha'\alpha''}{\alpha' - \alpha''} \tag{9}$$

$$a = \frac{4}{5} \cdot \frac{\alpha'\alpha'''}{\alpha' - \alpha'''} \tag{10}$$

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha''\alpha'''}{\alpha'' - \alpha'''} \tag{11}$$

En donnant *une* seule valeur à E, on n'a qu'*une* valeur pour a ; avec *deux* valeurs différentes pour E, on en aurait *trois* pour a ; avec *quatre*, on en aurait *dix*, etc.

D'autre part, s'il est vrai que, pour le calcul de a, il n'y a pas à se préoccuper, au point de vue de l'exactitude, de la valeur plus ou moins grande de K, il faut remarquer cependant que α et α', qui servent à déterminer a, sont fonctions de K ; ils seront d'autant plus grands que K sera plus petit. Toute erreur de détermination se trouvant, dans le calcul de l'analyse, multipliée par $\frac{V + K}{V}$ ou $\frac{V + K + E}{V}$, il y a intérêt à faire K le plus petit possible ; les légères erreurs expérimentales ont ainsi moins d'influence.

C'est guidé par ces considérations théoriques, qui peuvent évidemment trouver leur application dans l'analyse de tous les

(1) M. Thibault (*Annales de chimie analytique, 1896*, p. 271 ; Denigès *Chimie analytique*, 1903, p. 787) l'a employée pour le dosage polarimétrique du lactose dans le lait ; comme il fait $E = 2V$, il a, conformément à la formule (4) : $d = \frac{2\delta\delta'}{\delta - \delta'}$.

liquides soumis à la défécation, que nous avons établi une nouvelle technique pour le dosage du lactose dans le lait.

Nouveau mode de défécation du lait. — Le réactif picrique, choisi par M. Thibault pour déféquer le lait, ne permet le dosage du lactose qu'au saccharimètre. Tout contrôle de l'unique valeur qu'on obtient par ce procédé pour le pouvoir rotatoire du lait est ainsi impossible. D'autre part, ce réactif entraîne une assez forte dilution du lactosérum, ce qui donne plus d'importance aux erreurs, qui se trouvent doublées ou quadruplées.

Le réactif nitro-mercurique de M. Patein n'a pas ce dernier inconvénient. Employé dans la proportion de 15 p. 100, il clarifie très bien le lait ; mais il exige l'emploi de tubes saccharimétriques doublés de verre, ou bien il faut éliminer le mercure, ce qu'il est, du reste, indispensable de faire si l'on veut procéder à un dosage à la liqueur de Fehling. Cette élimination n'est d'ailleurs pas difficile : en agitant pendant quelque temps le liquide filtré avec 4 à 5 gr. de poudre de zinc, et filtrant, le mercure est complètement éliminé, sans changement appréciable du volume du liquide.

Dans le but d'obtenir un lactosérum pouvant être soumis directement à l'essai par la liqueur cupropotassique et à l'examen polarimétrique dans des tubes ordinaires en cuivre, j'ai essayé un certain nombre de réactifs pour déféquer le lait.

On sait que l'acétate et l'azotate de plomb, avec lesquels on obtient un lactosérum d'une limpidité parfaite, laissent en solution de l'albumine, dont la présence est une grave cause d'erreur pour le dosage polarimétrique du lactose. Je songeai d'abord à éliminer cette albumine en traitant le mélange de lait et de sel plombique par 1/10 de chlorure de sodium pulvérisé ; puis, le mélange restant saturé de chlorure de plomb, je déterminai la précipitation complète du plomb par une solution de phosphate de soude. Afin de diminuer le plus possible le volume des réactifs, je remplaçai plus tard la solution de phosphate de soude par l'acide phosphorique au quart.

Voici le mode opératoire suivi : mélanger

Lait.	50 cc.
Solution d'acétate neutre de plomb à 300 gr. par litre (Courtonne).	10 —
Chlorure de sodium pulvérisé	6 gr.

agiter pendant quelques minutes, afin d'obtenir la dissolution du chlorure de sodium, et ajouter :

Acide phosphorique médicinal dilué au 1/2.	5 cc.

filtrer.

Avec un certain nombre d'échantillons de lait traités de cette manière, il ne resta pas trace d'albumine dans le lactosérum.

Il n'en fut pas de même avec d'autres, et, en particulier, dans le lait aigri, toute l'albumine n'est pas précipitée.

Ces résultats inconstants m'engagèrent à chercher un agent de défécation plus fidèle.

A la suite d'un certain nombre d'essais, je me suis arrêté à l'emploi successif de volumes égaux de solutions de ferrocyanure de potassium à 150 gr. par litre et d'acétate de zinc à 300 gr. par litre (1).

Certains échantillons de lait sont complètement débarrassés de l'albumine par l'acétate de zinc seul; pour d'autres, il est nécessaire de faire usage des deux réactifs. Il est donc préférable de les employer toujours tous deux, et, comme l'acétate de zinc est en excès, il ne reste pas trace de ferrocyanure dans le liquide filtré.

Dosage du lactose. — Si l'on veut faire quatre déterminations polarimétriques, on mesure à l'aide de pipettes, et l'on introduit dans quatre fioles, en suivant l'ordre indiqué et en *mélangeant bien* après chaque affusion d'une nouvelle liqueur.

	I	II	III	IV
Lait	50 cc.	50 cc.	50 cc.	50 cc.
Eau	»	10 cc.	25 cc.	50 cc.
Solution de ferrocyanure de potassium.	5 cc.	5 cc.	5 cc.	5 cc.
— d'acétate de zinc.	5 cc.	5 cc.	5 cc.	5 cc.

On filtre et l'on examine au polarimètre les liquides filtrés, qui sont incolores et parfaitement limpides (2). On détermine ainsi α, α', α'' et α'''. A l'aide des formules (6) à (11) indiquées plus haut, on calcule les six valeurs qui en résultent pour le degré saccharimétrique du lait, et l'on en prend la moyenne d. La teneur du lait par litre en lactose anhydr L eest

$$L = d \times 1{,}96.$$

Les saccharimètres n'étant généralement munis que de trois tubes, je me contente de faire les mélanges (I) (III) et (IV). Les filtratum donnent respectivement des déviations polarimétriques δ, δ' et δ'', d'où :

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta\delta'}{\delta - \delta'} \qquad (7\ bis)$$

(1) Dans une prochaine note j'indiquerai les résultats obtenus par le même procédé de défécation appliqué à l'urine.

(2) Le mélange (I) donne de 25 à 30 cc. de filtratum, volume suffisant pour l'examen polarimétrique.

$$\Delta' = \frac{\delta\delta''}{\delta - \delta''} \qquad (8\ bis)$$

$$\Delta'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta'\delta''}{\delta' - \delta''} \qquad (11\ bis)$$

$$d = \frac{\Delta + \Delta' + \Delta''}{3}$$

$$L = d \times 1{,}96.$$

Ces trois essais suffisent pour donner toute garantie d'exactitude, si l'on détermine avec précision les déviations polarimétriques.

Δ, Δ' et Δ'' *doivent différer peu* l'un de l'autre. Un écart sensible indiquerait que les lectures n'ont pas été bien faites, et il y aurait lieu de recommencer les examens polarimétriques avec plus de soin. L'analyse se contrôle ainsi elle-même, et il n'est pas nécessaire, par suite, de faire un dosage à la liqueur de Fehling pour contrôler les résultats du dosage polarimétrique.

Voici, comme exemple, les résultats d'une analyse :

Les déviations observées ont été

$\delta = 18^\circ 6$ $\qquad \delta' = 13^\circ$ $\qquad \delta'' = 10^\circ$

Les calculs ont donné

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta\delta'}{\delta - \delta'} = 21^\circ 59$$

$$\Delta' = \frac{\delta\delta''}{\delta - \delta''} = 21^\circ 63$$

$$\Delta'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta'\delta''}{\delta' - \delta''} = 21^\circ 67$$

d'où

$$d = \frac{\Delta + \Delta' + \Delta''}{3} = 21^\circ 63$$

et

$$L = 21^\circ 63 \times 1{,}96 = 42\text{gr}.40.$$

Dosage de la matière grasse du lait,

Par M. D. Sidersky.

Le dosage gravimétrique de la matière grasse contenue dans le lait étant d'une exécution longue et délicate, on emploie généralement les procédés de Soxhlet et de Gerber ; le premier de ces procédés est basé sur la densité de la solution éthérée ; le second

donne directement le volume de la solution de beurre Naturellement, ces méthodes n'atteignent pas la précision de la méthode gravimétrique.

Sans parler du procédé Gerber, destiné surtout au contrôle industriel du lait, le procédé décrit en 1881 par Soxhlet (*Moniteur scientifique*, 1881, p. 236) était destiné, dans l'esprit de l'auteur, à remplacer la méthode gravimétrique. Malheureusement, l'opération est délicate, et les résultats manquent de précision, parce que, l'auteur opérant en milieu alcalin, une petite partie du beurre est saponifiée et échappe ainsi à la dissolution dans l'éther.

M le Dr H. Timpe a eu l'idée de modifier le procédé Soxhlet de façon à éviter cette cause d'erreur et à obtenir un liquide plus fluide dont la solution éthérée se sépare très facilement. Voici le mode opératoire qu'il recommande : à 100 cc. de lait, on ajoute 50 cc. de SO^4H^2 à 66° Bé., en versant lentement et en agitant légèrement la bouteille ; la température s'élève ; on ajoute 50 cc. d'eau, lentement et en agitant ; on refroidit à 15° ; on ajoute 60 cc. d'éther sulfurique anhydre (obtenu en agitant l'éther commercial avec SO^4H^2 étendu de 3 volumes d'eau) ; on agite plusieurs fois et on laisse reposer. La dissolution du beurre est complète, et le liquide éthéré remonte rapidement à la surface ; on le siphonne, et l'on en prend la densité à 15°. Le tableau suivant donne directement le beurre pour 100 cc. de lait :

DENSITÉ A 15°	BEURRE	DENSITÉ A 15°	BEURRE
0.7225	0.066	0 7335	1.961
0 7230	0.148	0.7340	2.051
0.7235	0.231	0.7345	2.143
0 7240	0.314	0.7350	2.234
0.7245	0.397	0.7355	2.326
0.7250	0.481	0.7360	2.418
0.7255	0.565	0.7365	2.510
0.7260	0.650	0.7370	2.603
0.7265	0.734	0.7375	2.697
0.7270	0.825	0.7380	2.791
0.7275	0.905	0.7385	2.885
0.7280	0.991	0.7390	2.979
0.7285	1.077	0.7395	3.079
0.7290	1.164	0.7400	3.170
0.7295	1.251	0.7405	3.266
0.7300	1.338	0.7410	3.362
0.7305	1.426	0.7415	3.459
0.7310	1.514	0.7420	3.557
0.7315	1.603	0.7425	3.654
0.7320	1 692	0.7430	3.752
0.7325	1.781	0.7435	3.851
0.7330	1.871	0.7440	3.950

DENSITÉ A 15°	BEURRE	DENSITÉ A 15°	BEURRE
0.7445	4.050	0.7515	5.493
0.7450	4.150	0.7520	5.600
0.7455	4.250	0.7525	5.707
0.7460	4 351	0.7530	5 815
0.7465	4.452	0.7535	5.923
0.7470	4 554	0.7540	6.032
0.7475	4.657	0.7545	6.142
0.7480	4.759	0 7550	6.252
0 7485	[illegible]	0.7555	6.362
0.7490	4.966	0.7560	6.473
0.7495	5.071	0.7565	6.585
0.7500	5.175	0 7570	6.697
0.7505	5.281	0.7575	6 809
0 7510	5.387	0.7580	6.923

L'exactitude de la méthode Timpe a été vérifiée par de nombreuses analyses faites comparativement avec le procédé gravimétrique, mais il est nécessaire de suivre rigoureusement le mode opératoire de l'auteur, afin d'obtenir la dissolution de la caséine et d'empêcher la formation de matières goudronneuses, résultats auxquels on parvient en ajoutant successivement SO^4H^2 à 66° Bé et eau.

L'acide sulfurique employé doit être exempt d'arsenic.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau procédé de dosage de l'acétone urinaire. — M. MONIMART (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er novembre 1907). — Le procédé que propose l'auteur est une application du procédé Denigès, en ce sens qu'il utilise une propriété que possèdent les cétones en général, et l'acétone ordinaire en particulier, de former *à chaud* un précipité avec le sulfate mercurique. Ce procédé se rapproche aussi d'un procédé de dosage de l'acétone qu'a proposé M. Martz.

Voici la technique de son procédé ; on prend 50 cc. d'urine filtrée, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer ; on ajoute 30 cc. de sulfate de mercure préparé d'après la formule de M. Denigès (25 gr. d'oxyde mercurique, 100 cc. de SO^4H^2 et 500 cc. d'eau); l'urine est ainsi déféquée ; on filtre ; on ajuste la fiole à un réfrigérant à reflux et on la place pendant 15 minutes dans un bain-

marie bouillant ; la fiole est refroidie dans un courant d'eau ; on filtre jusqu'à limpidité du filtratum ; on lave le précipité avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne précipite plus avec la potasse ou avec H^2S ; on introduit le filtre et son contenu dans une fiole d'Erlenmeyer, dans laquelle on ajoute 500 cc. d'eau distillée, puis 10 cc. de solution concentrée de soude caustique ; on agite, et l'on ajoute assez de SO^4H^2 dilué à 1 pour 5 pour obtenir une acidité franche ; ce traitement a pour but de décomposer la combinaison d'acétone et de sulfate de mercure ; on distille ; on recueille 15 cc. de liquide, qui contient l'acétone et qu'on place dans un vase à précipiter ; on lave le tube du réfrigérant avec de l'eau qu'on ajoute ensuite au distillatum ; on additionne celui-ci de 5 cc. de solution iodo-iodurée (iode 8 gr., iodure de potassium exempt d'iodate 20 gr., eau distillée 250 cc.) et de 30 cc. de solution aqueuse de soude caustique à 8 p. 100 ; on agite ; au bout de 15 à 20 minutes, on ajoute 30 cc. de SO^4H^2 au 1/10.

D'autre part, on prend un vase à précipiter semblable au précédent, dans lequel on introduit les mêmes quantités des mêmes solutions, sauf la liqueur acétonique.

On dose alors, dans chacun de ces deux vases, l'iode en excès au moyen d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude ; la différence des volumes de solution d'hyposulfite employée donne la quantité d'iode entrée en combinaison avec l'acétone pour former de l'iodoforme ; soit $n - n'$ cette différence.

Si l'on calculait l'acétone d'après la quantité d'iodoforme ou, ce qui revient au même, d'après la quantité d'iode en excès, on conclurait que 0 gr. 001933 d'acétone correspondent à 1 cc. de solution N/10 d'iode, mais, en pratique, les choses ne se passent pas ainsi : à mesure que la quantité d'acétone augmente, celle de l'iodoforme diminue, sans qu'il soit possible d'établir un rapport constant entre la production décroissante de l'iodoforme et les quantités progressives de l'acétone.

Lorsque le nombre de cc. de solution N/10 d'iode fixé par l'acétone pour former de l'iodoforme (quantité représentée par $n - n'$) est comprise entre 0 et 4, $n - n'$ doit être multiplié par 0,001345 pour avoir la quantité d'acétone contenue dans la prise d'essai.

Lorsque $n - n'$ est compris entre 4 et 38, le multiplicateur est alors 0,00112.

Les quantités d'acétone rapportées au litre seront calculées en multipliant $n - n'$, dans le premier cas, par 0,0269, et, dans le deuxième cas, par 0,0224.

Ce procédé permet d'éviter la distillation de l'urine ; il est très précis et très sensible, car il permet de déceler 0 milligr. 04 d'acétone dans la prise d'essai, soit 0 milligr. 8 pour 1 litre.

M. Monimart fait remarquer que, par ce procédé, comme par

les autres procédés qui utilisent les mêmes réactifs, on dose, non-seulement l'acétone ordinaire, mais encore toutes les cétones ; le terme *cétonurie* devrait donc être substitué au mot *acétonurie*.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Emploi de la diméthylglyoxime pour le dosage du nickel et sa séparation d'avec les autres métaux du même groupe. — M. O. BRUNCK (*Zeitsch. f. angew. Chemie*, 1907, p. 1844). — Les dioximes forment des combinaisons avec les bases et les acides, et ces combinaisons sont dissociées par l'électrolyse et par les acides les plus faibles. La dioxime α fait exception, car elle donne des combinaisons stables et complexes avec certains métaux, comme le nickel, le cobalt, le fer, le platine, le palladium et le cuivre. Cette réaction est surtout sensible pour le nickel.

En traitant la solution neutre d'un sel de nickel par une solution alcoolique de diméthylglyoxime, on obtient, même en solution très étendue, un précipité volumineux et rougeâtre. Suivant Tschugaeff, ce précipité correspond à la formule $C^8H^{14}Az^4O^4Ni$ et contient 20,31 p. 100 de nickel ; il est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable ; les acides faibles n'ont aucune action sur lui, tandis que les acides forts le décomposent facilement, en donnant le sel de nickel correspondant et en mettant en liberté l'oxime.

Lorsqu'on ajoute l'oxime au chlorure, au sulfate ou au nitrate de nickel, la précipitation est incomplète si les solutions ne sont pas neutres ; si celles-ci sont neutralisées par l'ammoniaque ou par la soude, la précipitation est complète.

Tschugaeff a employé l'oxime pour l'analyse qualitative du nickel ; la réaction est très sensible ; une solution qui contient 0 gr. 1 de nickel par litre donne un précipité volumineux rougeâtre, lorsqu'on la traite par l'oxime. Si la solution ne contient que 0 gr. 01 de nickel par litre, le liquide reste incolore au début, mais, en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque, il se colore en rose, et, au bout de quelques instants, il se sépare un précipité rougeâtre. On arrive ainsi à déceler 1 p. de nickel dans 400 000 p. d'eau. Le dosage du nickel en l'absence d'autres métaux se fait avec une facilité et une rapidité remarquables. La concentration de la liqueur ne joue aucun rôle.

Théoriquement, pour 1 p. de nickel il faut 4 p. d'oxime qu'on emploie sous forme d'une solution alcoolique à 1 p. 100. Un faible excès de réactif suffit pour précipiter complètement le nickel, et un grand excès ne nuit pas.

La solution de nickel est chauffée au voisinage de l'ébullition ; on ajoute le réactif et quelques gouttes d'ammoniaque ; le nickel est précipité complètement, et l'on filtre ensuite sur un creuset de Neubauer en se servant d'une trompe à vide.

Si l'on ajoute le réactif dans la solution de nickel préalablement neutralisée ou si l'on fait la précipitation à froid, le précipité est très volumineux, et la filtration est plus difficile.

On dessèche le précipité à 110°-120° jusqu'à poids constant. Comme ce précipité est presque insoluble dans l'acide acétique très étendu, on peut faire la précipitation en solution acétique, en neutralisant par l'acétate de soude jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Cette méthode présente, pour le dosage du nickel, l'avantage d'être très rapide.

Séparation du nickel et du cobalt. — En traitant une solution de cobalt par la solution de dioxime, on obtient une solution rouge pâle, mais aucun précipité. Si la solution est concentrée, il se forme un précipité en ajoutant le réactif et de l'ammoniaque, mais ce précipité est soluble dans l'eau chaude. La séparation du nickel d'avec le cobalt peut donc être facilement effectuée ; lorsque le nickel se trouve en grande quantité, on opère en solution très étendue (0 gr.1 p. 100 de nickel) ; si, au contraire, elle renferme beaucoup de cobalt, il faut ajouter un petit excès de réactif.

Séparation du nickel et du zinc. — La séparation du nickel et du zinc au moyen de la diméthylglyoxime est très simple, tant en solution ammoniacale qu'en solution acétique. On ajoute à la solution beaucoup de chlorure d'ammonium, puis de l'ammoniaque, afin d'avoir une solution limpide, et l'on précipite le nickel par l'oxime.

Séparation du nickel et du manganèse. — La séparation ne peut pas être faite en solution ammoniacale ; elle réussit bien en solution acétique.

Séparation du nickel et du fer. — Elle s'opère de deux façons :

a) On fait passer le fer à l'état de sel ferrique, puis on ajoute à la solution 1 gr. d'acide tartrique ; on étend à 200-300 cc. ; on chauffe et l'on précipite par l'oxime et l'ammoniaque, ainsi qu'il a été dit plus haut ;

b) Si l'on veut faire la séparation en solution acétique, il faut que le fer soit à l'état ferreux et que ce dernier ne puisse s'oxyder.

On réduit le fer en chauffant la solution avec l'acide sulfureux ; on ajoute de la potasse jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, qu'on dissout ensuite dans quelques gouttes d'HCl. Afin d'empêcher le fer de se réoxyder au contact de l'air, on ajoute 5 cc. d'une solution saturée de SO^2 ; on étend de beaucoup d'eau chaude (200 à 300 cc.) ; on ajoute l'oxime en très faible excès, puis une solution d'acétate de soude, jusqu'à ce qu'on ait

un précipité persistant de nickel-oxime ; on ajoute ensuite 2 gr. d'acétate de soude, et l'on filtre immédiatement.

Séparation du nickel et du chrome. — Les sels de chrome en solution très étendue et en présence de l'acide tartrique, ne sont pas précipités par l'oxime. Si la solution renferme beaucoup de chrome, on ajoute de l'acide tartrique, beaucoup de chlorure d'ammonium, puis de l'ammoniaque, et l'on précipite par l'oxime. Avant d'ajouter l'oxime, il faut qu'après l'addition de l'ammoniaque la solution ne se trouble pas.

L. G.

Titrage volumétrique du magnésium. — M. L. ROSENTHALER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907). — La possibilité de doser iodométriquement l'acide arsénique ayant été établie par l'auteur, on peut en déduire qu'il est possible, par ce moyen, de doser un métal, puisque l'acide arsénique forme avec un certain nombre de métaux des combinaisons peu solubles. L'auteur a d'abord essayé le magnésium, qui donne, avec l'acide arsénique, en présence de l'ammoniaque, la combinaison peu soluble $MgAzH^4AsO^4 + 6H^2O$. Il faut une molécule d'acide arsénique pour former une molécule de cette combinaison. Si l'on a d'abord déterminé iodométriquement le titre de la solution d'acide arsénique, on calcule la quantité restante de cet acide par un nouveau titrage, et l'on en déduit la quantité de Mg ; on emploie une solution d'arséniate acide de potassium KH^2AsO^4 contenant 9 gr. par litre (environ 1/20 de molécule). Le titre de cette solution est déterminé au moyen de l'iodure de potassium et de la solution d'hyposulfite de soude.

Pour le titrage du magnésium on opère de la façon suivante :

A la solution du sel de Mg, qui a été introduite dans un ballon jaugé, on ajoute d'abord un volume déterminé de liqueur d'arséniate acide de potassium, après quoi on remplit jusqu'au trait de jauge avec l'ammoniaque à 10 p. 100 ; au bout de 3 heures, pendant lesquelles on agite fréquemment, on filtre sur un entonnoir couvert, et l'on évapore à siccité au bain-marie une quantité déterminée (la plus grande possible) du liquide filtré (environ 80-90 p. 100) ; on reprend le résidu par la plus petite quantité d'eau possible ; on verse la solution dans un flacon bouché à l'émeri, et on lave la capsule plusieurs fois avec un mélange à parties égales de SO^4H^2 et d'eau, ou avec HCl fumant ; on ajoute ensuite une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium ; il se produit ordinairement un précipité (dans le cas contraire, on on ajoute encore de l'acide) ; on dissout le précipité dans la quantité d'eau exactement suffisante ; un quart d'heure après, on titre à nouveau avec l'hyposulfite de soude (on ajoute de l'éther de pétrole ou de la benzine pour distinguer plus facilement le point final).

Si la liqueur d'hyposulfite est N/10, chaque cc. de différence entre le premier et le second titrage correspond à 0 gr. 001218 de Mg ou 0,002018 de MgO.

Les résultats suivants ont été obtenus avec cette méthode :

Différences en hyposulfite	MgO	Poids employé MgO
37 cc. 50	0 gr. 0757	0 gr. 0750
75 60	0 1525	0 1518
45 10	0 0910	0 0910
13 75	0 0277	0 0268
54 4	0 1098	0 1096
27 2	0 0548	0 0540

N. B.

Dosage volumétrique du bismuth. — M. R. EHRENFELD (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 710).— Le titrage se fait en précipitant le bismuth de sa solution nitrique faible au moyen du phosphate de soude et titrant l'excès de réactif. La solution nitrique de nitrate de bismuth est, soit à l'ébullition, soit à froid, précipitée par un excès de solution de phosphate de soude ; on filtre, et, sur une partie aliquote du liquide filtré, on dose l'excès de phosphate de soude par un titrage à l'acétate d'urane, après avoir ajouté une quantité suffisante d'acétate de soude pour fixer AzO^3H.

On peut employer ici, comme indicateur, soit la teinture de cochenille, soit le ferrocyanure de potassium par la méthode connue. Dans quelques cas, on peut faire le titrage sans filtration préalable, mais alors il faut neutraliser soigneusement AzO^3H par l'ammoniaque et ajouter de l'acide acétique.

Pour la préparation de la liqueur type de bismuth, on emploie le nitrate basique de bismuth chimiquement pur, et l'on détermine le titre de cette liqueur en évaporant un volume donné, calcinant le résidu et pesant Bi^2O^3. N. B.

Dosage de l'acide nitrique dans l'eau. — M. G. FRERICHS (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 508). — En ajoutant HCl à l'eau, on décompose les nitrates, qui se transforment en chlorures ; en évaporant au bain-marie l'excès d'HCl, il ne reste qu'à titrer à l'aide du nitrate d'argent les chlorures formés.

Pour que la méthode donne de bons résultats, il faut éliminer les carbonates ; s'il y a des carbonates de chaux, de magnésie, de fer et d'alumine, il suffit d'évaporer l'eau, et de reprendre ensuite le résidu par l'eau.

S'il y a des carbonates alcalins, on ajoute du chlorure de calcium ou du chlorure de baryum en quantité connue.

Si la quantité de chlore qu'il faut introduire ainsi est trop

grande, il est utile d'en enlever la plus grande partie par du sulfate d'argent; à cet effet, on ajoute 4 milligr. de sulfate d'argent pour éliminer 1 milligr. de chlore.

Avant de faire le dosage, on essaie l'eau au moyen de la diphénylamine, afin de se rendre compte de la quantité d'AzO^3H; si l'on a une coloration fortement bleue, on prend 100 cc. d'eau; on évapore à siccité; le résidu est repris par l'eau et l'on filtre. Le filtratum est traité par 50 cc. d'HCl, et l'on évapore au bain-marie; on reprend le résidu par 30 à 50 cc. d'eau, et l'on vérifie si la totalité d'AzO^3H a été chassée, en ajoutant une goutte d'une solution sulfurique de diphénylamine. S'il n'y a plus d'AzO^3H, on titre le chlore en employant le chromate de potasse comme indicateur. L. G.

Analyse de l'étain de Chine. — M. Frank BROWNE (*Chemical News*, 1907, p. 3). — Près de 4.000 à 6.000 tonnes d'étain arrivent annuellement à Hong-Kong des mines de Yunnan pour y être raffiné. Ce métal est exporté sous trois qualités, dont voici la composition :

	N° 1	N° 2	N° 3
Etain . .	99,5 à 99,8 p. 100	98,6 à 99,3 p. 100	95,0 p. 100
Plomb . .	0,1 à 0,4 »	0,1 à 0,7 »	4,0 »
Antimoine .	0 à 0,1 »	0,02 à 0,3 »	0,02 à 0,3 »

L'auteur signale la méthode qu'il emploie pour l'analyse rapide de ce métal.

5 gr. de l'échantillon à analyser sont réduits en limaille et traités par 50 cc. d'AzO^3H ($D = 1,3$); lorsque la réaction est terminée, le contenu de la fiole est transvasé dans une capsule et évaporé au bain-marie jusqu'à dessiccation complète. Le résidu obtenu est porté à l'ébullition à plusieurs reprises avec de l'eau, afin de dissoudre tout le plomb, et jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de coloration noire avec le sulfhydrate d'ammoniaque; après ce traitement, on fait bouillir le résidu avec une solution aqueuse d'acide tartrique à 5 p. 100, qui sert à dissoudre l'antimoine; finalement, le résidu est lavé trois ou quatre fois sur un filtre avec de l'eau bouillante; l'oxyde d'étain est séché, puis chauffé légèrement; lorsqu'il est refroidi, on l'imprégne avec 1 cc. d'AzO^3H; on chauffe légèrement, puis on calcine pendant quelques minutes; on pèse l'oxyde d'étain.

Le plomb contenu dans les premières eaux de lavage est dosé à l'état de sulfate, si la proportion en est relativement élevée. Dans le cas contraire, les eaux de lavage peuvent être traitées par une goutte d'ammoniaque, puis acidifiées par l'acide acétique, et l'on évalue la quantité de plomb par la coloration qu'il

donne avec H^2S, en comparant avec une solution étendue et titrée de plomb.

Il ne faut pas oublier que l'acide arsenique, le fer et le zinc peuvent aussi se trouver avec le plomb dans les eaux de lavage.

La solution tartrique est presque neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'H^2S et la quantité d'antimoine qu'elle contient est facilement évaluée en comparant la coloration obtenue avec celle que donne, dans les mêmes conditions, une solution contenant 1 milligr. d'antimoine par cc.

La proportion d'antimoine étant presque toujours inférieure à 10 milligr., cette méthode a été trouvée beaucoup plus satisfaisante que la méthode par pesée. H. C.

Dosage du chloral hydraté. — M. A W. SELF (*Pharmaceutical Journal*, 1907, p. 4). — Les expériences faites par l'auteur montrent que le chlore total contenu dans le chloral hydraté peut être déterminé exactement après réduction par la poudre d'aluminium ou par des copeaux de zinc en présence de l'acide acétique.

Environ 0gr.30 de chloral hydraté sont traités dans un ballon muni d'un appareil à reflux avec 1 gr. de poudre d'aluminium ou 2 gr.5 de copeaux de zinc, en présence de 15 cc. d'acide acétique additionnés de 40 cc. d'eau ; l'attaque demande 30 minutes environ ; après ce temps écoulé, on filtre le mélange, et le chlore, qui est en totalité dans le filtratum, est dosé par la méthode de Wolhard, en ayant soin de séparer par le filtre le chlorure d'argent qui se forme par addition de la solution N/10 de nitrate d'argent, de laver ce chlorure d'argent et de déterminer ensuite l'argent en excès dans le filtratum. Chaque cc. de solution N/10 de nitrate d'argent employé correspond à 0gr.00547 de chloral hydraté.

H. C.

Essai des comprimés d'aldéhyde formique. — M. RUST (*Apotheker Zeit.*, 1906, p. 221). — Cet essai comporte les opérations suivantes :

1° La moyenne du poids de chaque pastille doit être d'environ 1 gr. ;

2° Après avoir été réduites en poudre, les pastilles doivent se dissoudre dans 100 fois leur poids d'eau bouillante ;

3° La solution obtenue doit être neutre; une goutte de solution de phénolphtaléine ne doit pas donner de coloration rose ; une goutte de solution décinormale de soude doit suffire pour colorer en rose la phénolphtaléine ;

4° Après calcination, les comprimés ne doivent pas donner plus de 1 p. 100 de résidu charbonneux, ni plus de 0.08 p. 100 de cendres. On doit observer l'odeur qui se dégage pendant la

calcination ; il existe des comprimés avec lesquels il se produit des vapeurs exhalant une odeur de chlore ;

5° On dose l'aldéhyde formique en transformant celle-ci en acide formique à l'aide de l'eau oxygénée.

Les comprimés de bonne qualité renferment de 95 à 97 p. 100 d'aldéhyde formique.

Essai du salicylate de soude. — M. F.-H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 597). — L'incinération du salicylate de soude donne un résidu charbonneux, noir, dont l'alcalinité n'est pas constante. Il vaut mieux transformer le sel en chlorure correspondant, dont le dosage est très exact.

Le principe de la méthode consiste à chauffer un mélange à parties égales de salicylate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque

$$C^7H^5O^3Na + AzH^4Cl = AzH^3 + C^7H^6O^3 + NaCl.$$

Le résidu fixe est repris par l'eau, et la solution obtenue est titrée au moyen de la solution décinormale d'azotate d'argent.

A. D.

Caractérisation microchimique des alcaloïdes en histologie végétale. — M. HERDER (*Archiv der Pharmacie*, 1906, p. 120). — On s'applique depuis quelques années à rechercher quelles sont les parties des végétaux dans lesquelles sont localisés les principes actifs qu'ils renferment. Pour caractériser les alcaloïdes, on se sert généralement du réactif de Mayer, qui est un iodure double de potassium et de mercure. Ce réactif présente l'inconvénient de donner des précipités amorphes, pouvant être confondus avec ceux qui se produisent avec les albumines et les peptones que peuvent contenir les végétaux.

L'auteur a fait des expériences qui lui ont permis de constater que d'autres iodures, tels que ceux de lithium et de mercure, de calcium et de mercure, de baryum et de mercure, de cæsium et de mercure, constituent des réactifs plus sensibles, cette sensibilité augmentant avec la grandeur du poids atomique du métal alcalin ou alcalino-terreux. Pour le chlorhydrate d'aconitine, par exemple, on obtient un précipité avec l'iodure double de baryum et de mercure, alors que la solution de l'alcaloïde n'en contient qu'une partie pour 82000 parties de dissolvant, tandis que le réactif de Mayer n'est sensible que dans la proportion de 1/40000.

D'autre part, les précipités obtenus avec les iodures doubles de métaux alcalino-terreux, bien qu'amorphes au moment de leur formation, prennent un aspect cristallin au bout de vingt-quatre heures.

Les botanistes ont l'habitude d'employer une solution de

chloral pour éclaircir les coupes ; cette solution présente encore l'avantage de hâter la formation des cristaux. Aussi M. Herder recommande-t-il de dissoudre dans une solution de chloral à 30 p. 100 l'iodure double dont il se sert pour caractériser les alcaloïdes dans les coupes végétales ; il immerge les coupes dans le réactif, et il les y laisse pendant un temps qui varie suivant la nature et la proportion des alcaloïdes contenus dans le végétal.

Le réactif que préfère M. Herder est l'iodure double de cæsium et de mercure.

Afin d'enlever toute espèce de doute sur la présence des alcaloïdes, M. Herder conseille de faire les coupes en double ; l'une de ces coupes est traitée comme il vient d'être dit ; l'autre est plongée dans une solution alcoolique d'acide tartrique avant d'être soumise à l'action du réactif iodo-mercurique ; la solution tartrique a la propriété de dissoudre l'alcaloïde, de telle sorte que, après ce traitement par la solution tartrique, on ne doit pas observer de précipité alcaloïdique au contact du réactif iodomercurique.

Recherche toxicologique du chlorate de potasse. — M. D. VITALI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1906, p. 97). — La question à résoudre est de savoir si le chlorate de potasse résiste en présence des matières organiques en putréfaction. Les expériences ont été faites sur un mélange de 1 gr. de chlorate de potasse, ajouté à 200 gr. de viande de cheval hachée finement et délayée dans 500 cc. d'eau. Le mélange a été abandonné à la putréfaction pendant six mois, la température variant de 20 à 30°. La recherche du chlorate, effectuée à ce moment, a donné des résultats négatifs. Peut-être avec une quantité plus considérable de sel, une partie pourrait résister à la putréfaction et être retrouvée par le procédé indiqué : réduction du chlorate en chlorure par l'hydrogène naissant en solution acide.

A. D.

Dosage de l'acétone. — M. J.-M. AULD (*Journal Society of chemical Industry*, 1906, p. 100). — Le procédé de l'auteur repose sur la transformation de l'acétone en bromoforme et sur la décomposition du bromoforme en présence de l'alcool et de la potasse. Cette décomposition a lieu suivant l'une ou l'autre des deux équations suivantes :

$$CHBr^3 + 3 KOH + C^2H^5OH = CO + C^2H^4 + 3 KBr + 3 H^2O$$
$$3 CHBr^3 + 9 KOH + C^2H^5OH = 3 CO + C^2H^4 + 9 KBr + 7 H^2O$$

Dans chacune de ces équations, il se forme 3 molécules de bromure de potassium pour 1 molécule de bromoforme.

Voici comment on opère le dosage : on introduit environ 10 à

20 centigr. d'acétone dans un ballon de 600 cc., muni d'un réfrigérant à reflux ; on ajoute un peu d'eau et 20 à 30 cc. de lessive de potasse à 30 p. 100 ; on fait couler à l'aide d'un tube à brome, jusqu'à coloration jaune pâle, une solution de brome (brome 200 gr., bromure de potassium 250 gr. pour un litre d'eau) ; on chauffe au bain-marie à 70° pendant une demi-heure ; on ajoute de nouveau du brome, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès, et l'on élimine cet excès par une addition de potasse et une ébullition d'une durée de 1 à 2 minutes.

On distille le bromoforme qui s'est formé ; on ajoute au distillatum 50 cc. d'alcool et une quantité de potasse caustique suffisante pour faire une solution au dixième environ ; on chauffe au réfrigérant à reflux pendant trois quarts d'heure, jusqu'à décomposition complète du bromoforme ; après refroidissement, on neutralise par AzO^3H dilué ; on complète 500 cc., et, sur une portion du liquide, on dose le brome à l'aide d'une solution décinormale de nitrate d'argent, en présence du bichromate de potasse comme indicateur.

240 gr de brome correspondent à 58 gr. d'acétone.

A l'aide de cette méthode, on peut doser l'acétone dans l'alcool méthylique.

Vin contenant de l'arsenic. — M. FONNENTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 217). — Le laboratoire municipal de Milan a eu l'occasion d'analyser un vin qui avait provoqué, chez un certain nombre de consommateurs, des nausées, des vomissements, des maux d'estomac et des maux de tête.

Ce vin possédait les caractères d'un vin normal.

On supposa qu'il devait contenir une substance toxique, et l'on songea à l'arsenic. A l'analyse on constata que le vin en question renfermait 0gr.135 d'acide arsénieux par litre.

Comment ce vin pouvait-il contenir de l'arsenic ? L'enquête qui fut faite révéla que le tonneau dans lequel il avait été placé avait été lavé à l'acide sulfurique. Peut-être cet acide contenait-il de l'arsenic.

Incendie provoqué par la décomposition spontanée du chlorure de chaux. — Les *Annales de pharmacie de Louvain* d'avril 1906 signalent un incendie survenu dans une pharmacie de Berne il y a quelque temps dans les circonstances suivantes : des paquets de 100 et de 500 gr. de chlorure de chaux avaient été renfermés dans une caisse en bois ; une nuit, la caisse prit feu, et il se produisit un dégagement d'abondantes fumées et de gaz chlorés.

De pareils accidents ont été constatés sous l'action de la lumière et de la chaleur, mais, dans cette espèce, le produit se trouvait au frais et dans un lieu obscur. D'après Lunge, l'accident doit

être attribué à l'humidité et à l'action du chlorure de chaux sur le papier des sacs, papier qui était enduit de résine; on sait que le chlore réagit violemment sur l'essence et sur la résine de térébenthine ; cette réaction aurait amorcé le phénomène.

Si de pareils incendies ne se produisent pas plus fréquemment, c'est que généralement le chlorure de chaux ne renferme pas plus de 25 p. 100 de chlore actif; l'inflammation spontanée n'a lieu qu'avec un chlorure de chaux renfermant plus de 30 p. 100 de chlore actif.

Réactif des pigments biliaires dans l'urine. — M. KROKIEWICZ (*München medicinische Wochenschrift*, 1906, p. 496). — L'auteur propose de recourir au réactif suivant pour déceler dans l'urine la présence des pigments biliaires : on prend 1 cc. d'une solution aqueuse d'acide sulfanilique au centième, qu'on mélange à 1 cc. d'une solution aqueuse de nitrite de soude également au centième; on ajoute 2 cc. d'urine à ce mélange et l'on agite; si l'urine contient des pigments biliaires, le liquide prend une coloration rouge-rubis, qui passe au violet lorsqu'on ajoute 4 gouttes d'HCl et de l'eau au mélange.

Aucun élément de l'urine ne donne les mêmes colorations; aucun médicament ne détermine une semblable réaction.

Nouvelle réaction de l'aconitine. — M. N. MONTI (*Gazzetta chimica italiana*, 1906, II, p. 479). -- On mélange 0gr.0001 à 0gr.002 d'aconitine pure dans une capsule de porcelaine avec 2 à 4 gouttes de SO^4H^2 (D = 1,75); on chauffe pendant cinq minutes au bain-marie bouillant ; on ajoute un cristal de résorcine de poids à peu près égal à celui de l'aconitine employée, et l'on continue à chauffer. Le liquide devient d'abord jaune-rougeâtre, puis rouge-violet, et, au bout de vingt minutes, la coloration rouge-violet acquiert son maximum d'intensité ; cette coloration est très stable.

Essayée sur un grand nombre d'autres alcaloïdes, cette réaction a donné des résultats négatifs. Elle est donc caractéristique de l'aconitine. A. D.

Cryoscopie du lait. — M. E. GRUNER (*Ann. Soc. chim. Milan*, 1906, p. 108).

Dans un long mémoire présenté par l'auteur à la Société chimique de Milan, les conclusions sont les suivantes :

1° Le point de congélation d'un lait pur et frais est sensiblement constant. Il varie de —0°,535 à —0°,58 pour les échantillons provenant d'une seule vache et de —0°,54 à —0°,57 pour les laits commerciaux mélangés ;

2° La détermination du point de congélation, comme complément de l'analyse chimique, fournit de précieuses indications pour la recherche du mouillage. A. D.

Essai des huiles végétales et animales. — MM. THOMSON ET DUNLOP (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p 486). — La supériorité de la méthode de Wijs sur celle de Hubl, pour la détermination de l'indice d'iode des huiles, est telle qu'il a été indispensable de déterminer cette constante sur des produits d'origine indiscutable.

Le premier tableau indique les résultats obtenus sur des huiles préparées par les auteurs, huiles dont la pureté était par conséquent certaine.

Le deuxième donne les résultats de l'analyse d'échantillons commerciaux dignes de confiance.

	Indice d'iode	Réfractomètre Zeiss à 25°	Indice de saponification	insaponifiable
	—	—	—	—
Olive verte d'Espagne par pression	83.20	61.2	195.6	1.25
Olive verte d'Espage par CS^2	83.20	61.2	192.1	1.62
Olive mûre d'Espagne par pression	88.95	61.3	192.8	1.34
Olive mûre d'Espagne par CS^2	88.15	62.2	191.4	1.52
Olive très mûre de Turquie	89.1	61.2	192.1	1.24
Lin de Riga	205.5	85.5	192.1	1.25
Lin de Saint-Pétersbourg	200.0	84.2	192.8	1.23
Lin de l'Amérique du Nord	194.6	83.2	192.1	1.10
Lin de Calcuta	188.6	81.7	192.8	0.88
Ravison	118.1	71.0	181.3	1.65
Colza des Indes orientales	104.5	68.0	175.3	1.02
Amandes	98.1	64.3	»	»
Ricin	85.6	78.4	181.6	0.60

	Indice d'iode	Réfractomètre Zeiss à 25°	Indice de saponification	Densité	Acide libre
	—	—	—	—	—
Huile d'olive de Crète	81.2	60.2	191.4	0.9155	9.40
— d'Italie	86.5	59.7	192.1	0.9157	16.61
— de Sicile	84.1	60.0	190.7	0.9144	11.50
— du Levant	84.4	61.0	192.1	0.9159	9.32
— d'Algérie	85.1	60.7	191.4	0.9150	5.62
— de Syrie	85.2	60.1	191.4	0.9145	11.76
— d'Espagne	86.6	61.2	192.1	0.9161	7.29
— de Mogador	94.3	60.5	190.7	0.9150	24.72
Huile d'œillette	140.0	71.0	192.8	0.9243	1.62
— de soleil (Russie)	131.3	70.0	189.3	0.9220	1.21
— d'arachide	87.5	62.6	191.4	0.9164	»

Il résulte de ces recherches que l'indice d'iode des huiles d'olive varie de 81 à 89. L'huile de Mogador a cependant un indice d'iode plus élevé, tandis que le degré au réfractomètre est plus faible.

Pour les huiles de lin et de foie de morue, l'indice d'iode et le degré réfractométrique varient dans le même sens, tandis

que, pour les huiles d'olive, les variations n'ont aucune régularité.

Cette différence est due en partie aux acides libres, qui abaissent le degré réfractométrique. A. D.

Dosage de la strychnine en présence de la brucine. — MM. FARR et WRIGHT (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 83).

Le mode opératoire qui donne les meilleurs résultats est le suivant : dissoudre au bain-marie 5 cc. d'extrait fluide ou 25 cc. de teinture dans 15 cc. de SO^4H^2 à 3 p. 100, sans dépasser la température de 50° ; ajouter 3 cc. d'un mélange à volumes égaux d'AzO^3H à 1.42 et d'eau et laisser en contact pendant dix minutes ; le mélange est alors introduit dans une boule à séparation avec 50 cc. de solution de potasse et 10 cc. de chloroforme ; après agitation, la solution chloroformique est reçue dans une capsule plate sur 3 cc d'alcool amylique ; le résidu est épuisé à deux reprises par 5 cc. de chloroforme ; la capsule est abandonnée à l'évaporation à l'air libre, jusqu'à départ du chloroforme, puis soumise à la dessiccation au bain-marie. La strychnine est obtenue quelquefois en cristaux blancs ; d'autres fois, les cristaux sont légèrement teintés. A. D.

Falsification du styrax liquide. — M. G.-W. MARRIS (*Bristish and colonial Druggist*, 1906, II, p. 477). — L'analyse de deux échantillons de styrax liquide a démontré, dans le premier (A), l'addition d'huile de coco, et dans le deuxième (B), la présence d'une résine, probablement de la colophane.

Voici les résultats comparés à ceux d'un échantillon type de pureté authentique :

	Type	A	B
Eau	30 »	25, »	26,5
Cendres	1 »	2, 3	1,35
Indice d'acide	35 à 75	66, 9	61,3
— de saponification	100 à 140	141	140
Solubilité dans l'éther de pétrole	37 à 48	66, »	39, »
Indice d'acide de l'extrait à l'éther de pétrole	36 à 63	94, »	78, 9
Acide cinnamique	20 »	12, »	14, »

A. D.

Analyse de la vaseline (*Industria quimica*, 1906, p. 282). — La vaseline de bonne qualité est inodore et neutre. Si elle est jaune, on la fond et on l'additionne de son volume de solution de permanganate de potassium à 1 p. 1.000, lequel ne doit pas se décolorer en moins de six minutes.

Son point de congélation doit être entre 37° et 50°.

Si sa viscosité est inférieure à 3 à la température de 60°, elle contient de la paraffine.

L'indice d'iode est compris entre 7 et 12 pour les vaselines américaines et est inférieur à 5 pour les produits allemands, qui contiennent moins d'hydrocarbures non saturés. P. T.

Solubilité de certains sels dans la glycérine. — M. OSSENDOWSKI (*Pharmaceutical Journal*, 1907, II, p. 575). — 100 parties de glycérine *pure* à 15° dissolvent (1) :

Acétate de cuivre	10,0
Acide benzoïque.	10,21
— borique	11,0
— oxalique	15,10
Arséniate de potasse . . .	50,13
— de soude	50,0
Bicarbonate de soude . . .	8,06
Borate de soude . . .	60,0
Carbonate d'ammoniaque . .	20,0
— de soude. . . .	98,3
Chlorate de potasse . . .	3,54
Chlorure d'ammonium. . .	20,06
— de baryum . . .	9,73
— mercurique . . .	8,0
— de potassium. . .	3,72
— de zinc	49,87
Cyanure de potassium . . .	31,84
Iode	2,0
Iodure de potassium . . .	39,72
— de zinc	39,78
Phosphore	0,25
Quinine	0,47
Soufre.	0,14
Sulfate de chaux	5,17
— de cuivre	36,30
— de zinc	35,18
Tannin	48,83

A. D.

(1) Nous devons faire remarquer que les chiffres donnés par l'auteur de cet article diffèrent de ceux qu'a indiqués M. Catillon dans son livre : *De la Glycérine* et que ce dernier a déterminés lui-même en opérant sur la glycérine *pure*. (*Rédaction*).

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse des denrées alimentaires. par E. Gérard, professeur de pharmacie et de pharmacologie à l'Université de Lille et A. Bonn, directeur du laboratoire municipal de Lille Un volume de 598 pages. (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'École de médecine, Paris) Prix : cartonné, 15 francs.

Le volume que viennent de publier MM. E. Gérard et A. Bonn a surtout été écrit pour faciliter aux pharmaciens et aux chimistes leur tâche dans les expertises

La loi du 1er août 1905 et le décret du 31 juillet 1906 déterminent les conditions dans lesquelles les expertises doivent être faites. Dans les expertises contradictoires, ordonnées par cette nouvelle loi, les chimistes peuvent à leur gré travailler ensemble ou séparément et employer telle méthode qu'ils jugent convenable. C'est au choix de procédés analytiques à la fois précis et rapides que les auteurs ont consacré tous leurs efforts.

Cet ouvrage contient, *en addendum*, les méthodes analytiques officielles qui doivent être utilisées par les laboratoires administratifs chargés du premier échantillon à analyser sur les quatre prélèvements opérés, les trois autres étant destinés aux expertises proprement dites.

MM Gérard et Bonn se sont efforcés de rassembler tous les documents relatifs aux chiffres minima et maxima de composition des principales matières alimentaires, de façon que l'expert ait tous les éléments nécessaires pour se prononcer en toute certitude dans l'interprétation des résultats obtenus.

Sous la rubrique *Documents d'hygiène alimentaire* les auteurs ont indiqué, pour chaque denrée, les conclusions des rapports présentes et adoptés par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France. L'expert y trouvera tous les éléments nécessaires pour répondre à certaines questions qui lui sont posées par le magistrat instructeur, relativement aux dangers que présente l'addition de tel ou tel produit à une substance alimentaire.

Cet exposé succinct des différentes parties de ce *Traité pratique d'analyse des denrées alimentaires* montre qu il est un livre absolument indispensable à tout chimiste-expert.

Tables numériques et logarithmiques à l'usage des chimistes, par D. E. Tsakalotos et Eric Mettler (Gauthier-Villars, éditeur, 155, quai des Grands-Augustins, Paris). — Le petit volume que MM. Tsakalotos et Mettler présentent aux chimistes contient, dans une centaine de pages, des renseignements précieux et des tables d'une utilité incontestable. D'un format pratique, ce livre trouvera certainement sa place dans les laboratoires scientifiques et industriels. En effet, dans le domaine analytique, les méthodes physiques et physico-chimiques tendent de plus en plus à se vulgariser et à entrer dans la pratique des essais commerciaux et industriels. Il suffit de jeter un coup d'œil sur la table des matières du livre de MM. Tsakalotos et Mettler pour constater que cette partie n'a pas été négligée. A part les tables qu'on trouve généralement dans les formulaires, on peut

citer une table de facteurs analytiques dressée d'après les données de 1907 de la Commission internationale des poids atomiques ; une table de réduction des pesées au vide ; des tables pour les constantes cryoscopiques et ébullioscopiques et pour les coefficients de viscosité ; des formules pour les mesures réfractométriques et polarimétriques, etc. Toutes les valeurs sont accompagnées de leur logarithme et une table de logarithmes à cinq décimales complète le volume. Les tables, en outre, sont suivies d'une série de notes explicatives qui sont conçues dans une forme claire et précise et qui faciliteront au chimiste l'exécution des mesures et la lecture des tables. Nous ne doutons pas que ce petit livre ne soit appelé à un succès très légitime.

Dr E. L. Durand.

Traité de chimie analytique qualitative, par L. Duparc et A. Monnier, 1 vol. de 374 pages (Kündig, 11, rue Corraterie, à Genève, et Alcan, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Nous avons déjà rendu compte de la première édition de ce volume, dont les auteurs publient aujourd'hui une deuxième édition. Celle-ci est précédée d'un exposé de la théorie atomique, de la théorie moderne des solutions et des principes scientifiques qui sont la base de la chimie analytique. Les auteurs ont pensé avec juste raison que cette partie théorique faciliterait aux jeunes chimistes la compréhension des réactions qui se passent en chimie analytique.

Les tables analytiques qui se trouvent à la fin du volume ont été modifiées et complétées, notamment la table des méthodes de désagrégation.

La seconde édition du volume de MM. Duparc et Monnier rencontrera certainement auprès des chimistes le même accueil favorable que la première.

La dynamique des phénomènes de la vie, par J. Lœb, professeur de physiologie à l'Université de Berkeley (Californie). Traduit de l'allemand par MM. Daudin et Schæffer. Préface de M. le professeur Giard de l'Institut. — 1 vol. de 407 pages, de la Bibliothèque scientifique internationale (Félix Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix du vol. cartonné : 9 fr.

Cet ouvrage du biologiste américain, si connu dans le monde savant depuis ses belles recherches sur la parthénogénèse expérimentale, n'est pas un ouvrage de spéculation philosophique. C'est un essai destiné à grouper en un corps de doctrines les résultats apportés aux sciences biologiques par l'application des méthodes et des conceptions physico chimiques. A côté des ouvrages écrits par des philosophes ou des naturalistes, empruntant plus spécialement leurs conclusions aux travaux d'ordre morphologique, il y avait place pour une telle œuvre due avant tout à un expérimentateur.

L'auteur, dans la première partie du livre, étudie successivement : la chimie générale des phénomènes de la vie, en insistant sur la théorie de l'action des diastases et les hypothèses que suggèrent le mode d'action des ferments, la structure physique générale de la substance vivante, puis les manifestations élémentaires de la vie. L'influence de la température, le rôle biologique des sels sont étudiés. L'importance des documents apportés par l'auteur lui-même à toutes ces questions rend la lecture de ces chapitres particulièrement intéressante.

La seconde partie du livre (tropismes en général, fécondation, hérédité, régénération), est également pleine d'aperçus nouveaux, de vues beaucoup plus fécondes que celles des zoologistes purs. « L'heure est « admirablement choisie, dit le professeur Giard dans sa préface, « pour une publication de ce genre. Les exagérations des néodarwi-« nistes ont, en effet, par une heureuse réaction, ramené l'attention « des naturalistes sur l'étude trop négligée des facteurs primaires de « la variation, base de toute théorie évolutionniste. Or, dans ce retour « aux tendances générales de Lamarck, le livre de Loeb sera un guide « sûr et très suggestif ».

La législation sur le mouillage et le sucrage des vins, par E. La Clavière, docteur en droit, rédacteur à la Direction générale des contributions indirectes et E. Antonelli, charge de cours à la Faculté de Montpellier. — 1 vol. de 325 pages (Riviere, éditeur, 30, rue Jacob, Paris) Prix : 3 fr. 50 — Les chimistes qui sont appelés à faire des expertises de vins ne peuvent ignorer la législation concernant le mouillage et le sucrage de cette boisson. Nous leur signalons ce volume, dans lequel ils trouveront clairement présentés les documents ou les renseignements qui peuvent leur être nécessaires.

Ils liront aussi avec intérêt la partie économique de cet intéressant ouvrage, qui fait l'objet de la première partie et qui montre quelle a été l'origine de la législation actuelle.

Comment épurer son eau, par F. Malméjac, docteur en pharmacie, pharmacien major de 2e classe. — 1 vol. de 216 pages (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'Ecole de médecine, Paris). Prix : 3 fr. 50.

Ce petit ouvrage a pour but d'apprendre à chacun comment on peut toujours et partout se procurer de l'eau potable et pure.

L'auteur, connu par ses travaux sur l'eau, initie rapidement le lecteur, dans une première partie, à la biologie de ce milieu, tandis que la seconde est entièrement consacrée à l'étude de son épuration.

Après avoir montré la nécessité de cette épuration, l'auteur passe successivement en revue : l'épuration naturelle l'épuration par les appareils de fortune, par la chaleur, par le froid, par filtration et enfin l'épuration chimique.

Tous les procédés sont très clairement et très rigoureusement étudiés tant au point de vue scientifique que pratique.

Cet ouvrage renferme de nombreux travaux originaux et se termine par une bibliographie assez complète.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1908, 1 vol. de 950 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins), prix : 1 fr. 50. — Suivant l'alternance adoptée, ce volume, de millésime pair, contient, outre les données astronomiques, des tableaux relatifs à la physique, à la chimie, à l'art de l'ingénieur. Cette année, nous signalons tout spécialement les notices de M. G. Bigourdan : *La distance des astres et en particulier des étoiles fixes*, et celle M. F. Guyou : *L'Ecole d'astronomie pratique de l'Observatoire de Montsouris*.

Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux, par M. O. Dony-Hénault et Mlle J. Van Duuren. 1 brochure extraite du *Bulletin de l'Academie royale de Belgique*, 1907.

Essais du traitement des vignes contre le phylloxera, par P.-C. Mestre, chimiste œnologue à Bordeaux. — 1 brochure de 40 pages (G. Feret, éditeur, 15, cours de l'Intendance, à Bordeaux). Prix : 1 franc.

Agenda Dunod pour 1908 : chimie, à l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens, directeurs et contremaîtres d'usines, par Emile Javet, ex chimiste des services de l'Etat. — 1 petit volume relié en peau souple, de 400 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands Augustins, Paris (vie). Prix : 2 fr. 50.

Cet agenda contient, sous un format de poche, la quintessence de ce qui intéresse le chimiste. On y trouve, en effet, condensées, les notions essentielles de physique, de chimie générale et analytique, des explications pratiques et une foule de tables et formules usuelles d'une recherche facile. Parmi les adjonctions que comporte l'édition 1908, il convient de signaler un nouveau chapitre fort intéressant donnant la composition et les caractères des principaux minéraux. L'abondance des documents scientifiques renfermés dans cet agenda en fait un véritable *vade-mecum* du chimiste.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Deuxième Congrès international de sucrerie et de distillerie. — Le Conseil d'administration de l'*Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* a décidé d'organiser, à l'occasion du 25e anniversaire de la fondation de cette puissante Association, le deuxième Congrès international des industries du sucre et de l'alcool, qui aura lieu à Paris dans le mois de mars 1908.

Le premier Congrès international de sucrerie et de distillerie a eu lieu en 1905 à Liège, organisé par la Société technique et chimique de sucrerie de Belgique, sous l'impulsion de son dévoué secrétaire général, M. Sachs, et il a obtenu un très grand succès.

L'Association des chimistes de sucrerie invite les fabricants de sucre, les distillateurs, les œnologues de tous les pays, ainsi que les chimistes et techniciens s'intéressant à ces industries, à assister à ce Congrès, afin d'échanger leurs idées sur les questions portées à l'ordre du jour, afin d'étudier les questions qu'ils désireraient soumettre à une discussion générale et aussi afin d'entretenir des relations amicales avec les congressistes étrangers, qui ne manqueront pas de venir en grand nombre à Paris pour prendre part au Congrès.

Le Comité d'organisation du Congrès est composé de la manière

suivante : *président :* M. Manoury, président de l'Association des chimistes de sucrerie; *secrétaire général :* M. Silz, secrétaire général de ladite Association.

Le Congrès comprendra trois sections : la première section, *Sucrerie,* a pour président M. Dupont. La deuxième section, *Distillerie,* a pour président M. Barbet. La troisième section, *Œnologie,* a pour président M. Mathieu.

Les adhésions au Congrès doivent être adressées à M. Silz, secrétaire général, 156, boulevard Magenta, Paris 10e. Ces adhésions sont gratuites. Le prix du compte rendu du Congrès est fixé à 5 francs pour les souscriptions; après le Congrès, le prix sera porté à 10 francs. Les congressistes qui désirent souscrire pour le compte rendu doivent adresser 5 francs en même temps que leur adhésion.

Un versement de 100 francs donne droit au titre de membre donateur du Congrès.

Premier Congrès international des industries frigorifiques. — A la fin du mois de juin 1908, se tiendra à Paris le premier Congrès international des industries frigorifiques, appelé par abréviation *Congrès du froid.* Ce Congrès est placé sous le patronage des Ministres de l'Agriculture, de l'Intérieur, du Commerce, des Travaux publics, de la Marine, de l'Instruction publique et des Colonies; il aura pour présidents d'honneur MM. Loubet et de Freycinet, et pour président effectif M. André Lebon, ancien ministre.

Le Congrès comprendra plusieurs sections : Section I, présidée par M. d'Arsonval ; basses températures et leurs effets généraux.

Section II, présidée par M. Léauté ; matériel frigorifique.

Section III, présidée par M. Armand Gautier ; application du froid à l'alimentation.

Section IV, présidée par M. Tisserand ; application du froid aux autres industries.

Section V, présidée par M. Levasseur ; application du froid au commerce et aux transports.

Section VI, présidée par M. Cruppi ; législation.

Chaque section sera divisée en plusieurs sous-sections.

La cotisation des membres titulaires est de 20 fr. ; celle des membres donateurs est fixée à 100 fr. au moins.

Il y aura des membres associés, qui seront les membres de la famille des membres titulaires (femme, frère, sœur, fils, etc.), et qui paieront une cotisation de 10 francs.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. le secrétaire général du Congrès, M. de Loverdo, 10, rue Poisson, Paris (VIIe), auquel devra être versé le montant des cotisations.

Arrêté admettant provisoirement le laboratoire départemental des Bouches-du-Rhône à procéder aux analyses prévues par la loi sur les fraudes. — Par arrêté du Ministre de l'Agriculture du 1er décembre 1907, le laboratoire départemental des Bouches-du-Rhône a été admis provisoirement à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles. Le ressort de ce laboratoire comprend les dépar-

tements des Bouches-du-Rhône, du Vaucluse, des Basses-Alpes et de la Corse.

Concours pour l'emploi de directeur du Laboratoire municipal de Saint-Etienne. — La ville de Saint-Etienne met au concours l'emploi vacant de directeur du Laboratoire municipal de chimie. Le concours s'ouvrira le 2 mars prochain, à Paris, au ministère de l'Agriculture Il comprendra les épreuves suivantes : examen des titres, rédactions sur des questions de chimie alimentaire, agricole et industrielle, sur une question d'ordre administratif touchant la répression des fraudes et l'hygiène alimentaire ; rédaction d'un rapport sur les conclusions à tirer d'une analyse dont les résultats sont donnés ; examen microscopique ; analyses qualitative et quantitative : analyse d'un produit industriel, commercial ou pharmaceutique.

Les candidats doivent adresser leur demande d'inscription jusqu'au 23 février au plus tard à la mairie de Saint-Etienne (secretariat général), où ils pourront demander tous renseignements complémentaires.

Le traitement de début est fixé à 5.000 francs, avec participation à la Caisse municipale des retraites, et l entrée en fonctions aura lieu immédiatement après le concours.

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux de signaler aujourd'hui et de féliciter M. Roux, chef du service de la répression des fraudes au ministère de l'Agriculture, qui vient d'être nommé *Chevalier de la Légion d'honneur*.

M. Campredou (Louis), chimiste a St-Nazaire, membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, a été nommé *Officier d'académie*; nous lui adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une méthode permettant de doser de très petites quantités de zinc,

Par MM. Gabriel Bertrand et Maurice Javillier.

Nous avons indiqué antérieurement (1) une méthode de précipitation du zinc basée sur la production de zincate de calcium.

Cette méthode, extrêmement sensible, permet de séparer et de caractériser ensuite, par ses réactions habituelles, jusqu'à 0milligr.1 de zinc dans 1/2 litre de solution, c'est-à-dire jusqu'à une dilution de 1/5000000.

Nous l'avons encore perfectionnée. Nous sommes arrivés, au point de vue de la sensibilité, à précipiter le zinc dans la proportion de 0milligr.1 dans 3 litres de solution, soit à une dilution de 1/30000000, et nous l'avons ensuite caractérisé à la fois par l'hydrogène sulfuré et par le ferrocyanure de potassium. Au point de vue de l'exactitude, nous avons atteint des résultats qui, eu égard aux très petites quantités de métal, sont pour ainsi dire absolus.

Nos expériences primitives avaient été réalisées sur des solutions de zinc exemptes de substances étrangères ; nous nous proposons aujourd'hui de décrire la marche à suivre pour appliquer cette méthode au dosage du zinc en présence des divers corps avec lesquels il pourrait se trouver.

Soit, comme nous l'avons expérimenté, un mélange très complexe renfermant les corps suivants : Sn, Sb, As, Cu, Cd, Co, Pb, Ag, Fe, Mn, Zn, Al, Ba, Ca, Mg, Na, K, à l'état de carbonates, chlorures, sulfates, nitrates, phosphates, silicates et sulfures.

Après avoir traité le mélange par l'eau régale et avoir évaporé à siccité, on reprend par HCl étendu, et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré ; on fait bouillir le liquide filtré pour chasser l'excès de gaz, puis on le verse dans une solution d'ammoniaque pure, employée en quantité telle que le mélange final renferme de 4 à 5p.100 de AzH^3 libre, soit de 20 à 25p.100 de la solution ammoniacale saturée ; on ajoute de l'eau oxygénée pour peroxyder le manganèse (2) et assurer sa précipitation, puis on filtre;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 179.

(2) Lorsqu'il y a du manganèse, le précipité brunit par addition de H^2O^2 ; on ajoute alors cette dernière tant qu'il y a changement de couleur.

on redissout le précipité dans HCl concentré ; on recommence la précipitation par AzH^3 et H^2O^2 ; on renouvelle même encore une fois cette série d'opérations.

Les liqueurs ammoniacales réunies renferment la totalité du zinc ; on les porte à l'ébullition, et l'on y introduit peu à peu une quantité de lait de chaux suffisante pour libérer totalement l'ammoniaque combinée et pour précipiter tout le zinc à l'état de zincate ; l'ébullition est poursuivie tant qu'il se dégage des vapeurs alcalines au tournesol ; lorsque ce résultat est atteint, il est nécessaire de vérifier, par l'addition d'un peu d'eau de chaux et en continuant l'ébullition, que toute l'ammoniaque est véritablement dégagée. En effet, s'il en restait un peu à l'état de sel, ce serait la preuve qu'il n'y a pas de chaux libre dans la solution et, dans ce cas, le zincate ne pourrait se former (1)

Lorsque toute l'ammoniaque est partie, on filtre ; on lave le précipité avec de l'eau saturée de chaux ; on redissout avec HCl pur le précipité adhérent aux parois du ballon et celui qui est contenu dans le filtre ; enfin, on évapore la solution obtenue dans une capsule de platine au bain-marie, afin de chasser l'excès d'acide ; on redissout les chlorures de zinc et de calcium (2) dans quelques cc. d'acétate de sodium à 5 p. 100 ; on transvase dans un petit flacon, et l'on sature de H^2S.

Après 24 heures au moins de repos, on recueille le sulfure de zinc sur un filtre ; on le lave avec de l'eau saturée de H^2S et acidulée par l'acide acétique ; enfin, on le dissout sur le filtre avec un peu d'acide sulfurique au vingtième ; la solution, recueillie dans une capsule de platine, est évaporée à siccité, d'abord au bain-marie, puis par chauffage direct sur une flamme jusqu'à volatilisation de l'acide en excès ; on pèse le sulfate anhydre, dont le poids, multiplié par 0,4052, donne la quantité de Zn contenu dans la substance analysée.

Pour ne pas perdre un des avantages de la méthode que nous venons d'exposer, qui est de rassembler de très petites quantités de zinc dans un volume réduit de liquide, il importe que le zincate de calcium soit accompagné d'une proportion aussi faible que possible de carbonate calcaire ; aussi, est-il indispensable de se servir d'ammoniaque exempte d'acide carbonique. Il faut aussi opérer les dernières filtrations avec des filtres de très petit

(1) Il est bon de maintenir le volume primitif du liquide, afin d'éviter le dépôt inutile de chaux par concentration.

(2) Ce résidu renferme aussi du chlorure de magnésium, dans le cas où la substance analysée contient du Mg.

diamètre. Il est à peine besoin de rappeler que tous les réactifs doivent être soigneusement purifiés.

A la séparation du calcium et du zinc par l'oxalate d'ammonium en milieu fortement ammoniacal, que nous indiquions dans notre première note, nous avons substitué la précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré. Il est, en effet, difficile d'éviter l'entraînement de traces de zinc par l'oxalate de calcium ; en outre, s'il y a du magnésium, celui-ci passe en solution ammoniacale et se retrouve tout entier avec le zinc à la fin du dosage. La précipitation sulfhydrique évite ces inconvénients.

Cette méthode peut s'appliquer à tous les cas, quelles que soient la quantité de métal à doser et la complexité du mélange; toutefois, en raison de la minutie des opérations, elle n'est recommandable que si l'on veut atteindre une très grande précision. Une complication est à prévoir dans le cas où la substance analysée contient du nickel et du cobalt : ceux-ci se retrouvent avec le zinc à la fin des opérations, et il reste à les en séparer par les méthodes ordinaires. Nous n'avons pas eu à approfondir expérimentalement ce cas particulier, notre étude ayant été faite en vue de recherches biologiques, et la présence du nickel et du cobalt chez les êtres vivants étant tout à fait exceptionnelle.

Du mouillage des vins.
Nouvelles règles pour le reconnaître et l'évaluer,

Par M. le Dr Ch. Blarez.

La question du mouillage des vins est toujours à l'ordre du jour, plus que jamais peut-être, en présence de la nouvelle loi sur la répression des fraudes.

A l'heure actuelle, en l'absence de termes de comparaison, un expert décide s'il y a lieu de considérer un vin comme mouillé (c'est-à-dire additionné d'eau) lorsque ce liquide, possédant une constitution générale relativement faible et présentant plus ou moins nettement certains caractères organoleptiques et autres (que nous n'avons pas à discuter ici), donne, par la règle acide + alcool de M. A. Gautier, un nombre inférieur à 13, fixé par ce distingué savant ; ou, exceptionnellement, une somme inférieure aux nombres qu'il a établis après l'étude plus complète de certains vins. Il faut qu'en outre, le vin en question ne remplisse pas les conditions relatives aux proportionnalités, calculées par la méthode de M. G. Halphen, entre cette même acidité et le titre alcoolique. Cette dernière méthode est basée sur

l'examen d'un nombre considérable d'analyses de vins des plus divers.

L'application de ces deux règles nécessite l'intervention de l'*acidité volatile*, que M. A. Gautier considère comme pouvant être naturellement de 1 gr. par litre, tandis que M. G. Halphen l'admet dans la proportion de 0 gr. 70 seulement. Or, cette acidité volatile est essentiellement variable, et sa variabilité est surtout le fait d'altérations du vin, après sa fabrication.

Nous avons pensé qu'il y avait mieux à faire, si l'on voulait utiliser l'acidité des vins pour en déterminer le mouillage, en ne faisant rentrer en ligne de compte, dans les calculs, que l'acidité dite *acidité fixe*, diminuée, s'il y avait lieu, des majorations apportées par la présence dans le vin d'acide tartrique libre, ajouté ou bien s'y rencontrant naturellement, d'acide citrique, ou bien encore de l'augmentation d'acidité résultant du plâtrage, comme l'a fixé M. A. Gautier (0 gr. 20 par gramme de sulfate de potasse excédant 1 gr.). Pour faire la correction relative à l'acide tartrique libre, on diminue l'*acidité fixe*, qui est exprimée en SO^4H^2, des 49/75, ou plus simplement des 2/3 du poids de l'acide tartrique libre constaté.

Par contre, il y a lieu de relever le titre alcoolique du dixième de l'acidité volatile, dans le cas où le vin est atteint d'acescence, puisque l'acide acétique provient de l'alcool du vin et que 1 gr. de cet acide volatil a enlevé au vin 1 cc. d'alcool, ce qui correspond à un dixième de degré.

Pour ces déterminations quantitatives de l'acidité fixe, nous appliquons, soit la méthode du vide sec à froid, dans le cas où les analyses comportent la détermination de l'extrait sec dans le vide, soit la méthode étudiée par MM. Roos et Mestrezat, qui permet d'opérer à chaud, sous pression réduite, et qui donne des résultats exacts et rapides.

Aussi, depuis un certain temps, avons-nous été conduit à établir et à appliquer de nouvelles règles, basées précisément sur la teneur des vins en *acidité fixe* par rapport à leur titre alcoolique.

Ces règles peuvent s'énoncer ainsi :

1° La somme, titre alcoolique + acidité fixe, possède une valeur *minima* qui est en rapport avec le titre alcoolique, qui augmente en même temps que celui-ci, mais non pas d'une même quantité. Cette valeur minima varie avec l'origine des vins ;

2° Le rapport entre le titre alcoolique d'un vin et son acidité fixe est représenté par un nombre *maximum*, qui est fonction du titre alcoolique, mais qui varie aussi avec l'origine des vins.

Afin d'appliquer aussi équitablement que possible ces règles, il faut donc connaître l'origine des vins soumis à l'expertise.

L'étude que nous avons faite de la question nous a obligé à établir, pour les vins, trois groupements distincts ayant chacun leurs constantes :

A. Vins rouges des côtes de la Gironde, des côtes de la Dordogne, du Lot-et-Garonne, du Tarn-et-Garonne, du Roussillon ; vins espagnols, vins algériens ;

B. Vins rouges des plaines de le Gironde (ou de palus). vins rouges des autres régions vinicoles ; vins blancs de la Gironde et des autres régions ;

C. Vins d'aramon de plaines ou provenant de cépages à très grand rendement ; vins rouges ou vins blancs provenant des mêmes cépages ; vins provenant de vendanges effectuées par des temps très pluvieux, avec des raisins cependant arrivés à complète maturité.

Dans le tableau suivant, nous indiquons, à côté du *titre alcoolique, l'acidité fixe minima, la somme minima acidité fixe + alcool et le rapport maximum alcool : acidité fixe* (Quand nous disons *alcool*, nous entendons *titre alcoolique*).

	Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe + alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe
A. — 1re Catégorie. — Vins rouges de côtes, etc.	14,0	2,50	16,50	5,6
	13,0	2,60	15,60	5,0
	12,5	2,70	15,20	4,6
	12,0	2 80	14,80	4,3
	11,5	2,90	14,40	3,9
	11,0	3,00	14.00	3,66
	10,5	3,25	13,75	3,20
	10,0	3,50	13,50	2.86
	9.5	3,75	13,25	2,53
	9,0	4,00	13,00	2,25
	8,5	4,25	12,75	2,00
	8,0	4,50	12,50	1,77
B. — 2e Catégorie. — Vins rouges et blancs ordinaires de plaine. Vins de coupage.	10,5	3,10	13,60	3,38
	10,0	3,20	13,20	3,12
	9,5	3,40	12,90	2,79
	9,0	3,60	12,60	2,50
	8,5	3,80	12,30	2,23
	8,0	4,00	12,00	2,00
	7,5	4,30	11,80	1,74
	7,0	4,70	11,70	1,49
	6,5	5,00	11,50	1,30
	6,0	5,30	11,30	1,13
	5,5	5,55	11,05	0,99
	5,0	5,80	10,80	0,86

C. — 3e Catégorie. — Petits aramons de plaine et autres.				
	8,5	3,00	11,50	2,83
	8,0	3,00	11,00	2,66
	7,5	3,50	11,00	2,14
	7,0	4,00	11,00	1,75
	6,5	4,25	10,75	1,52
	6,0	4,50	10,50	1,33
	5,5	4,75	10,25	1,15
	5,0	5,00	10,00	1,00

Voici quelques exemples montrant les applications de ce tableau :

1o Vin de Médoc (A) : Alcool 11o5. Acidité fixe 3 gr. *Vin non mouillé ;*

2o Vin de Médoc (A) : Alcool 9o. Acidité fixe 3gr.10. La somme acidité fixe + alcool serait de 12,10, au lieu de 13o, qu'elle devrait être pour un vin de 9o. Donc, *vin mouillé*. Le rapport alcool : acidité fixe est 2,9, trop élevé et applicable à un vin de 10o. D'où mouillage pouvant être évalué à :

$$\frac{10 - 9}{10} \times 100 = 10 \text{p.} 100.$$

3o Vin blanc ordinaire (B) : Alcool 8o. Acidité fixe 4gr.80. *Vin non mouillé ;*

4o Vin rouge ordinaire (B) : Alcool 9o5. Acidité fixe 3gr.40. *Vin non mouillé ;*

5o Vin blanc ordinaire (B) : Alcool 7o5 Acidité fixe 2gr 98. La somme acidité fixe + alcool étant de 10,48 au lieu de 11,80, indique un *mouillage*. Le rapport alcool : acidité fixe, qui est de 2,51, est trop élevé ; il s'applique à un vin devant titrer 9o. D'où *mouillage* de :

$$\frac{9 - 7{,}5}{9} \times 100 = 14{,}44 \text{p.} 100.$$

A propos du procédé Gastine pour la recherche du riz dans la farine de blé,

Par M. Peltrisot,

Chef des travaux micrographiques à l'Ecole de pharmacie de Paris.

Dans une communication à l'Académie des sciences, suivie d'un article dans les *Annales de chimie analytique* (1), M. Gastine a indiqué un procédé nouveau, rapide et infaillible, destiné à

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 281.

déceler dans la farine de blé la présence d'une quantité si faible qu'elle soit de farine de riz. Une critique ou plutôt des doutes émis par M. E. Collin (1), relativement à l'infaillibilité de ce procédé, ont amené M. Gastine (2) à publier récemment une note dans laquelle il prononce un énergique plaidoyer *pro domo*, accusant M. Collin de partialité et invitant tous les intéressés à essayer son procédé. Nous avons obéi à cette invitation, et le présent travail a pour but de faire connaître le résultat des nombreux essais auxquels nous nous sommes livré. Nous prions M. Gastine de croire à notre entière impartialité et d'accepter sans mauvaise humeur les quelques critiques que nous ferons sans animosité.

Nous nous empressons de dire que les préparations faites sur la farine de riz pure ou en mélange nous ont donné très nettement les caractères indiqués par M. Gastine. Cela n'avait pas lieu de nous étonner, car le phénomène n'est pas nouveau, et tous ceux qui ont examiné des échantillons végétaux amylacés, inclus dans la paraffine, ont pu l'observer. Personnellement, il y a plusieurs années, au cours de recherches sur le développement de la graine des Ericacées, nous avons pu constater que les grains d'amidon enfermés dans le sac embryonnaire apparaissaient avec un aspect tout particulier dans les préparations d'objets préalablement traités par l'alcool absolu, le xylol et la paraffine. C'était la déshydratation qui avait agi ainsi, et le hile des petits grains amylacés était rendu très apparent au milieu de la masse du grain invisible à cause de sa transparence.

C'est encore la déshydratation par l'action ménagée de la chaleur qui, dans le procédé de M. Gastine, rend visible le hile en contractant le grain et en amenant ainsi au centre la formation d'une sorte de lumen qui apparaît comme un point sombre. En réalité, nous ne pensons pas que ce point soit coloré. Le *hile rosé* est vraisemblablement une illusion d'optique, d'autant plus que, M. Gastine le reconnaît lui-même, ce hile apparaît sans l'action des matières colorantes. Nous avons, du reste, obtenu un résultat identique en traitant la farine de riz par l'alcool absolu à plusieurs reprises et en examinant ensuite dans la glycérine, ou mieux dans le baume de Canada, après passage dans le xylol. Mais cela n'est qu'une différence d'interprétation et n'est pas une critique. Dans le procédé en question, le hile apparaît très nettement et à l'aide d'une méthode relativement simple. Si le

(1) *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 446.
(2) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 427.

principe n'en est pas nouveau, M. Gastine conserve le mérite indiscutable de l'avoir appliqué utilement. Colomb n'a pas fabriqué l'Amérique. Son nom n'en reste pas moins immortellement attaché à la découverte de ce continent, en dépit de l'obscur parrain qui la baptisa.

Toutefois la critique de M. Collin, au sujet de la simplicité, n'est pas à dédaigner. La simplicité d'un procédé est toujours relative. Elle est fonction de facteurs nombreux et variables, entre autres l'habileté de l'opérateur et l'installation dont il dispose. Le tamisage préalable au tamis de soie n° 240 peut paraître plus long et plus compliqué. Si l'on songe, au contraire, que l'analyse d'une farine comporte toujours le dosage du gluten, on comprendra qu'il n'est pas plus long de recevoir les eaux de lavage sur un tamis qu'au dessus d'un cristallisoir ou d'un évier libre. Nous verrons même que, dans certains cas, il est indispensable d'opérer ainsi.

Inversement, le genre de préparations préconisé par M. Gastine, très simple pour lui, peut être assez difficile à exécuter dans certains laboratoires. Faute d'un tube à essai ou d'un agitateur, la meilleure réaction analytique peut ne rien valoir. Mais ces considérations n'ont plus leur raison d'être s'il s'agit d'un laboratoire parfaitement outillé pour tous les genres de recherches. Plaçons-nous donc à ce point de vue et étudions le procédé en lui-même.

Devons-nous le considérer comme aussi sûr que M. Gastine le prétend ? Franchement nous ne le pensons pas, et nous allons en donner les raisons aussi brièvement que possible.

D'abord, si l'on applique ce procédé à la farine de blé pure, on voit très nettement que des petits grains d'amidon présentent le même hile punctiforme sombre et feraient conclure à la présence du riz, si la forme et la disposition des grains n'étaient un peu différentes. Si l'on doit faire intervenir ces deux caractères, cela prouve bien l'insuffisance du premier.

Ensuite, l'auteur le reconnaît lui-même, d'autres amidons présentent le même caractère, et, parmi ces amidons, que l'auteur ne signale pas tous, il en est un, celui de l'ivraie, qui peut jouer aux experts de bien vilains tours.

A ce sujet, il est bon de rappeler un fait instructif, dont quelques lecteurs de ce journal pourront se souvenir, arrivé à deux experts que nous ne nommerons pas. Les deux experts, sans s'être consultés, étaient d'accord sur la présence du riz dans une farine. Le fabricant, sur la foi du serment, affirmait que jamais un grain de riz n'était entré chez lui, et sa réputation de loyauté

mettait les experts en grand embarras. L'un d'eux eut l'idée de faire venir un échantillon du blé qui avait servi à préparer la farine en question. Ce dernier contenait de nombreux grains d'ivraie. Celle-ci avait poussé avec le blé et s'était trouvée avec lui fauchée, battue et moulue. Le microscope avait, pour une fois, failli envoyer un honnête homme sur les bancs de la police correctionnelle.

M. Gastine a-t-il bien réfléchi aux conséquences d'une affirmation tendant à déclarer infaillible un procédé qui présente, comme tous les procédés, quelques causes d'erreur ? Cela ne vaut pas mieux que de frapper d'ostracisme une méthode qui peut rendre des services. Si l'auteur a pu déterminer, devant quelques personnes, des mélanges contenant 1/100 de riz, cela prouve autant en faveur de l'habileté et du coup d'œil de l'opérateur qu'en faveur du procédé. En ce qui concerne l'ivraie, c'est sur le tamis *uniquement* qu'on retrouvera les éléments caractéristiques provenant du péricarpe, qui sont seuls différentiels.

En résumé, nous pensons que le procédé de M. Gastine a surtout l'avantage de faire apparaître nettement le hile, rendant ainsi plus visibles et plus caractéristiques les gruaux et les grains composés de la farine de riz et de quelques autres.

Nous pensons également que, s'il est rapide, il n'est pas infaillible, puisqu'il présente des causes d'erreurs. Enfin, notre avis est qu'il ne faut jamais se contenter d'une seule méthode ni exclure un procédé qui présente quelque avantage ; qu'il faut faire intervenir, lorsque c'est possible, les caractères tirés du péricarpe, caractères qui sont loin d'être négligeables ; enfin, qu'après avoir combiné les méthodes, il faut comparer les résultats et ne conclure qu'avec une extrême réserve.

Nous disons en terminant que, si notre certitude d'une fraude n'allait pas plus loin que le 1/100, nous y regarderions à deux fois avant de nous prononcer, nous souvenant qu'il vaut mieux laisser dix coupables en liberté que de faire condamner un innocent.

Dosage de l'aldéhyde formique et de ses polymères,

Par M. Lucien Robin, chimiste au Laboratoire municipal de Paris. (1)

L'essai des solutions d'aldéhyde formique ou de ses polymères s'effectue rapidement et dans de bonnes conditions par la méthode de O. Blank et Finkenbeiner (transformation de l'aldé-

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

hyde formique en acide formique par l'action de l'eau oxygénée en présence de la potasse ou de la soude caustique), mais à la condition de prendre certaines précautions.

Celle que je recommande plus particulièrement consiste à mettre en œuvre une quantité relativement très importante d'eau oxygénée ; pour 1 gr. d'aldéhyde formique, il faut employer au moins 20 cc. d'H^2O^2 à 10 vol., soit 200 cc. d'oxygène ; c'est ce qui ressort des essais suivants :

1 gr. de trioxyméthylène est titré en prenant seulement 15 cc. d'eau oxygénée à 8 vol.; on ne trouve que 67,50 p. 100.

Un autre titrage, pratiqué également sur une prise d'essai de 1 gr., mais avec 25 cc. de la même eau oxygénée, a donné 99,75 p. 100.

J'ai aussi observé qu'en opérant avec la même proportion d'H^2O^2, celle-ci étant en quantité insuffisante, on obtient des résultats discordants.

Il faut donc ne se servir que d'eau oxygénée dont le titre a été récemment déterminé.

Voici la façon d'opérer que je préconise :

Trioxyméthylène.— Peser, au milligr. près, 1 gr. de l'échantillon, pulvérisé s'il y a lieu, et l'introduire dans un matras de 250 cc. environ, avec 50 cc. de potasse ou de soude normale : agiter pendant deux ou trois minutes, afin de dissoudre le trioxyméthylène et introduire un volume d'eau oxygénée tel qu'il représente, en oxygène actif, au moins 200 cc. (20 cc. d'eau à 10 vol. ou 25 cc. d'eau à 8 vol.), et qu'on aura préalablement amené à 50 cc. avec de l'eau distillée. Cette introduction doit se faire par 5 cc. environ à la fois, en agitant doucement et ne faisant une nouvelle affusion qu'après que le dégagement d'oxygène a cessé d'être tumultueux ; l'opération demande 10 minutes au plus. On abandonne au repos durant 15 à 20 minutes, et, après avoir ajouté 5 à 6 gouttes de phtaléine du phénol. on titre l'excès d'alcali avec un acide normal ; pour cela, on ajoute ce dernier par petites portions jusqu'à neutralité, après quoi l'on en verse encore 1 cc., et l'on revient avec la potasse normale jusqu'au rose faible, mais persistant, ainsi que l'a déjà indiqué Rust (1).

Avant de calculer la teneur du trioxyméthylène, il faut prendre les précautions suivantes :

1° Déterminer le volume de liqueur alcaline normale qui neutralise le volume de H^2O^2 employé, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur ;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1906*, p. 116.

2° S'assurer si l'échantillon soumis à l'examen est neutre, ce qui se fait en plaçant dans un ballon à peu près 2gr. de la substance avec 20 cc. d'eau distillée et 2 gouttes de phénolphtaléine.

Si l'échantillon est privé d'alcali, la liqueur reste incolore ; on fait alors tomber 2 gouttes au plus d'une solution alcaline *normale décime*, ce qui doit déterminer l'apparition d'une teinte rose si la matière est exempte d'acide.

Supposons que l'échantillon soit un peu acide ; afin de mesurer cette acidité, on opère sur 2 gr., en présence de 20 cc. d'eau et de 2 gouttes de phénolphtaléine, puis on neutralise avec la potasse ou la soude *décime*.

Exemple : 1° Il a fallu 1 cc. 5 de potasse normale pour saturer l'acidité des 25 cc. de H^2O^2 ;

2° L'acidité de l'échantillon, rapportée à 1 gr. (prise d'essai), est représentée par 0cc.5 de potasse décinormale, soit à 0cc.05 de liqueur normale ;

3° On a dû verser 14 cc.5 de liqueur normale acide, afin de neutraliser l'alcali en excès, puis 1 cc. ajouté en plus, ce qui fait 15cc.5 ;

4° Pour ramener au rose, il a fallu 0 cc. 3 d'alcali normal, ce qui fait : 15 cc. 5 — 0 cc. 3 = 15 cc. 2 d'acide normal réellement utile ; on a : 50 cc. — (1 cc. 5 + 15 cc. 2 + 0 cc. 5) = 33 cc. 25 d'alcali normal saturés par l'acide formique.

Comme chaque cc. d'alcali normal représente 0 gr. 03 d'aldéhyde formique, on a :

Trioxyméthylène (ou aldéhyde formique) p. 100 = 33,25 × 3 = 99,75.

Solution d'aldéhyde formique. — Généralement, les auteurs recommandent d'opérer sur 1 cc. de solution, de sorte que l'erreur qu'on peut commettre dans le cours des opérations est multipliée par 100.

J'opère sur 5 cc., auxquels j'ajoute 75 cc. de liqueur alcaline normale et un volume de H^2O^2 tel qu'il représente au moins 400 cc. d'oxygène disponible (40 cc. de H^2O^2 à 10 vol.) ; l'addition de H^2O^2 se fait par petites portions, comme pour l'essai du trioxyméthylène.

Le calcul de la teneur en aldéhyde formique pour 100 cc. de solution se fait comme ci-dessus, c'est-à-dire en tenant compte de l'acidité de l'eau oxygénée employée et de celle de la liqueur aldéhydique à titrer, celle-ci étant déterminée, pour plus de précision, avec une liqueur *décinormale*, sur 5 cc.

Tous les essais comparatifs que j'ai faits, dans les conditions

ci-dessus indiquées, m'ont donné des résultats très voisins les uns des autres et parfaitement satisfaisants.

Poids ou tube normal,

Par M. H. Pellet.

M. H. Rousset a publié dans ce Recueil (1) une note très intéressante au sujet du poids normal des saccharimètres, note dans laquelle il propose la construction de nouveaux tubes de longueur variable. M. Rousset est partisan du poids normal de 20gr., mais, pour éviter de changer de polarimètre, il propose :

Un *tube normal court*, d'une longueur de 17 cent. 92, correspondant avec les saccharimètres gradués d'après l'échelle française à un poids normal de 20gr., corrections faites pour les liquides dilués par défécation au dixième ;

Un *tube normal long*, d'une longueur de 35 cent. 84, double du précédent, pour l'analyse des produits peu sucrés (petites eaux, etc.).

M. Rousset propose également de modifier le poids de la substance à peser lorsqu'il s'agit de prises d'essais destinées à avoir la richesse directe.

Il faudrait donc un tube de 16 cent. 29, un tube de 17 cent. 92, un tube de 35 cent. 84, et des modifications de poids le cas échéant.

M. Rousset a fait cette proposition principalement pour conserver les appareils ordinaires, tout en supprimant tout calcul, perte de temps, possibilité d'erreur, etc.

Nous nous permettrons de faire quelques observations au sujet de cette proposition, qui semble évidemment judicieuse à première vue. Nous craignons que, malgré l'opinion de notre distingué collègue, il n'y ait confusion dans les tubes, quelle que soit la marque indiquée. En outre, il est dangereux de demander encore de changer le poids de 20 gr. en poids de 22 gr. pour les analyses de matières par pesées. Il faudra un poids nouveau de 22gr., naturellement de forme spéciale, pour éviter la confusion avec le poids de 20gr.

En ce qui nous concerne, nous ne voyons pas de grande difficulté à faire transformer le saccharimètre ordinaire à charge type de 16,29 en charge type de 20 gr. Nous avons demandé le prix de cette transformation à M. Jobin, qui nous a dit qu'elle coûterait 110 francs.

(1) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 468.

Or, le tube spécial de 17 cent. 92 coûterait 20 fr. et le tube spécial de 35 cent. 84 coûterait 25 fr.

Afin d'assurer le service, il faudrait bien deux tubes de chaque sorte, soit une dépense totale de 90 francs. Avec la transformation, on aurait donc de suite les avantages du poids normal de 20 gr.

M. Rousset fait remarquer qu'il y a encore peu de ces saccharimètres en sucrerie. Nous lui ferons observer qu'il y en a déjà plusieurs en service dans quelques sucreries de France et de l'étranger et que, pour la campagne prochaine, le nombre augmentera. Il suffit de demander la transformation au constructeur lors de l'envoi du saccharimètre à la première réparation. Mais beaucoup de chimistes ne veulent pas prendre sur eux de demander ce changement, car en réalité il n'y a pas de poids officiels. Il y a un poids normal pour tel saccharimètre, gradué d'après la base de l'échelle française, mais on est libre d'adopter le saccharimètre allemand ou le saccharimètre Vivien (poids normal 10 gr.) ou celui que nous avons proposé avec M. Sidersky et que M. F. Dupont a bien voulu également présenter dans divers Congrès.

Recherche des graisses étrangères dans le saindoux,

Par M. Alexandre Leys,

Chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris (1).

La graisse de porc est l'objet de falsifications diverses, mais la plus fréquente consiste dans l'adjonction d'un mélange d'huile de coton et de suif de bœuf.

On remplace parfois l'huile de coton par les huiles d'arachide ou de sésame ou encore par la graisse de cheval, qui est riche en oléine, et, pour compenser l'affaiblissement du mélange en glycérides concrets, on substitue à la graisse de bœuf quelque succédané : suif pressé, graisse de mouton.

La recherche des huiles étrangères est chose relativement aisée. Outre certaines réactions colorées, qui sont d'un enseignement immédiat, l'indice d'iode des acides gras liquides permet de se prononcer dans un assez grand nombre de cas.

Tout autre est la difficulté lorsqu'il s'agit d'affirmer la présence ou l'absence d'une autre graisse, et l'on se trouve réduit à caractériser au microscope la forme cristalline de certains dépôts.

La méthode suivante a pour but d'éclairer ce point si obscur

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

de la chimie des corps gras. Elle permet de donner à chaque graisse une sorte d'estampille qui la caractérise et dont la constance est la meilleure démonstration d'une loi naturelle.

Si l'on chauffe une matière grasse, telle que le beurre de vache. avec certains solvants comme l'alcool absolu ou l'acide acétique cristallisable, on obtient, par refroidissement du mélange, des résultats variables selon le volume relatif du solvant.

Tant qu'on ne dépasse pas une limite déterminée, l'abaissement de la température fait remonter à la surface le corps gras en solution. Celui-ci se sépare à l'état de couche liquide tenant elle-même en solution une quantité plus ou moins considérable du solvant. Elle constitue donc un milieu particulier où l'on peut voir à la longue les glycérides les moins solubles cristalliser confusément.

Si l'on augmente progressivement le volume du solvant, il arrive un moment où il ne se sépare plus de couche liquide. Tous les glycérides relativement solubles demeurent en solution, et, seuls, les glycérides concrets à poids moléculaire élevé se séparent en vertu de leur faible solubilité et cristallisent.

Si l'on étudie de pareils dépôts, on remarque qu'ils sont formés en majeure partie d'un mélange de stéarine et de palmitine, avec des proportions variables d'oléine

Pour obtenir une bonne cristallisation des glycérides concrets, la quantité de 2 gr. de graisse pour 100 cc. de solvant paraît la plus convenable.

Dans ces conditions, on obtient les résultats suivants pour un beurre déterminé :

NATURE DU SOLVANT	Poids des glycérides concrets déposés	Point de fusion des glycérides concrets	Indice d'iode des glycérides concrets
100 parties d'alcool absolu	0,306	45°	14,5
100 parties d'acide acétique cristallisable	0,185	48°,6	9,7
75 parties d'acide acétique cristallisable, 25 parties d'alcool absolu .	0,266	46°	13,3
50 parties d'acide acétique cristallisable 50 parties d'alcool absolu. .	0,283	46°,8	13,2
25 parties d'acide acétique cristallisable, 75 parties d'alcool absolu. .	0,273	46°,4	13,6
90 parties d'alcool absolu, 10 parties de chloroforme	0,170	48°	10,6

Tous ces précipités, une fois recueillis sur un filtre, étaient lavés chacun avec 25 cc. d'alcool absolu saturé de stéarine.

Afin d'obtenir un pareil liquide de lavage, on dissolvait à chaud dans l'alcool un excès de stéarine, et on laissait la liqueur au repos pendant plusieurs jours à la température ambiante, pour lui permettre d'abandonner l'excédent de corps gras.

Quel que soit le solvant employé, on constate qu'on ne peut arriver à éliminer complètement l'oléine.

Au point de vue des résultats, l'acide acétique cristallisable et l'alcool absolu contenant 1/10 de son volume de chloroforme donnent des chiffres presque identiques. Les mélanges en proportions variables d'acide acétique cristallisable et d'alcool absolu donnent également des nombres très voisins. Les meilleurs résultats sont obtenus avec parties égales d'acide acétique et d'alcool.

L'élimination de l'oléine est absolument nécessaire si l'on veut comparer, pour différentes graisses, le point de fusion des glycérides concrets.

Le point de fusion et le poids de pareils glycérides sont forcément affectés par l'entraînement de l'oléine. On peut le constater pour toutes les matières grasses; il suffit d'opérer sur une quantité invariable. On remarque que l'augmentation de l'indice du dépôt correspond toujours à un accroissement de son poids.

Or cet entraînement des glycérides non saturés doit varier forcément, d'une part, avec la richesse en oléine du corps gras, de l'autre avec le volume et la température du solvant employé pour le lavage du précipité.

Aussi peut-on dire qu'en présence de l'oléine, on ne peut escompter utilement le point de fusion des glycérides concrets.

Pour résoudre le problème, il fallait trouver un milieu solvant des matières grasses qui, par suite d'affinité spéciale pour les corps non saturés, retint énergiquement en solutien l'oléine, permettant aux glycérides concrets de se déposer sans souillure.

L'acide acétique cristallisable tenant en solution de l'acétate mercurique nous a fourni le milieu cherché, milieu dont nous avons étudié précédemment les propriétés vis-à-vis des corps non saturés et spécialement des éthers glycériques. Une lente oxydation se produit à l'ébullition. De l'oxygène se fixe sur la double liaison, avec séparation progressive d'acétate mercureux.

Or l'expérience démontre que le corps gras ainsi oxydé se conduit comme l'oléine. Dans le milieu acide acétique + acétate mercurique, les glycérides concrets qui se séparent en entraînent une

certaine quantité lorsque l'ébullition se prolonge. On constate, en effet, que, si l'indice d'iode des glycérides séparés ne varie plus, leur poids augmente et coïncide avec une diminution du point de fusion. Cet entraînement d'oléine oxydée varie avec la durée de l'ébullition et correspond à une diminution progressive du mercure en solution.

Si l'on prend, au contraire, la réaction à ses débuts, alors que les premiers cristaux d'acétate mercureux commencent seulement à se former, l'oléine n'est pas encore oxydée, mais elle a contracté avec l'acétate mercurique une combinaison particulière qui la maintient en solution. Du reste, cette attraction est d'autant plus énergique que la quantité d'acétate mercurique est plus considérable.

On obtient alors, par refroidissement, des glycérides concrets qui sont pratiquement exempts d'oléine. Il suffit d'éliminer par lavage toute trace du milieu acétique. Ces lavages présenteraient de grandes difficultés avec l'acide acétique pur, dont le pouvoir dissolvant est considérable, et il serait très difficile de priver la masse des dernières traces d'acide. On y arrive, au contraire, très bien avec l'alcool absolu, qui se mélange parfaitement avec le milieu spécial.

Mode opératoire. — Dans une fiole conique à large ouverture d'une contenance de 250 cc., on pèse 2 gr. de corps gras. Ce poids n'est pas absolu et peut varier dans les limites de 75 milligr. en plus ou en moins. On y introduit ensuite 4 gr. d'oxyde mercurique et 50 cc. d'acide acétique cristallisable ayant un point de fusion voisin de 15° ; on surmonte la fiole d'un réfrigérant ascendant, et l'on chauffe doucement sur une plaque d'amiante jusqu'à l'ébullition. L'oxyde mercurique ne tarde pas à disparaître. On voit la couche liquide formée par le corps gras à la surface du milieu se mélanger avec lui ; on maintient une lente ébullition pendant cinq minutes, puis on retire du feu ; à ce moment, le dépôt d'acétate mercureux ne fait que commencer, et l'oxydation n'est qu'à ses débuts ; on laisse refroidir pendant deux ou trois heures, pour permettre à l'acétate mercureux de cristalliser complètement ; on porte la fiole au bain-marie, afin d'élever la température du mélange à 50°, et l'on ajoute 50 cc. d'alcool absolu, dont la richesse peut varier de 99 à 100° ; on donne quelques mouvements giratoires, afin de bien mélanger les liquides, et on laisse reposer pendant toute une nuit ; le lendemain, on jette le contenu de la fiole sur un petit filtre, qui retient les cristaux d'acétate mercureux et les glycérides séparés ; on mesure 100 cc. d'alcool absolu, dont on prélève une partie, qu'on introduit dans un grand tube à

essai transformé en pissette ; avec celle-ci on fait tomber sur le filtre les derniers cristaux adhérents à la fiole, et on lave finalement le filtre et le précipité avec l'alcool restant ; on abandonne le filtre, chargé de son précipité, à la température ambiante dans un endroit parcouru par un courant d'air sec, jusqu'à ce que celui-ci soit complètement desséché ; on introduit ce filtre dans un entonnoir placé au-dessus d'un vase à extrait en verre allant au bain-marie, et qu'on a taré ; on verse sur ce filtre, par petites portions, un volume de 50 cc. de benzène, dont quelques fractions sont portées à l'ébullition. Il ne reste alors sur le filtre que les cristaux d'acétate mercureux, le benzène ayant enlevé tout le corps gras ; on l'évapore complètement au bain-marie ; lorsqu'on constate l'absence de toute odeur, on porte alors le vase à extrait dans un endroit très frais ayant une température de 10 à 15°, et on l'y maintient pendant 12 heures, en prenant la précaution d'éviter un réchauffement fortuit. Il ne reste plus qu'à peser le vase et à prendre le point de fusion du corps gras obtenu. Avec la pointe d'un couteau, on en racle la surface, et l'on fait tomber la poussière obtenue à la surface d'un bain de mercure dans lequel plonge un thermomètre sensible, gradué, de 10° à 80°, en cinquièmes de degré. Ce bain de mercure est chauffé lentement au bain-marie ;on observe à la loupe les grains de matière grasse et l'on s'arrête au moment précis où tous les grains entrent en fusion.

En soumettant à ce traitement les graisses les plus usuelles, on peut faire diverses remarques sur les glycérides obtenus. Tout d'abord, on constate que leur indice d'iode est négligeable. Nous avons trouvé, pour les glycérides concrets peu solubles d'un beurre, un indice d'iode de 0,6 ; de même, pour les glycérides concrets d'une graisse de bœuf, nous avons obtenu un indice d'iode de 0,7.

On peut remarquer, si l'on considère ces glycérides comme des mélanges où dominent la stéarine et la palmitine, que la solubilité de ces deux corps est fort voisine et peut être considérée comme identique. En effet, si l'on redissout à chaud dans l'alcool absolu le mélange des glycérides, ceux-ci se déposent à nouveau par refroissement, en donnant le même point de fusion que primitivement.

Enfin, chose extrêmement importante, on constate que le point de fusion de ces glycérides concrets est constant pour une graisse animale déterminée, quelles que soient les parties de l'animal dont elle provient. Cette constance est particulière aux graisses provenant du corps des animaux. Au contraire, une graisse dont

la production dépend de phénomènes physiologiques intermittents, comme la graisse du lait de vache, par exemple, présente une certaine variation dans le point de fusion de ses glycérides concrets. Enfin, pour les graisses végétales d'une espèce déterminée, le point de fusion des glycérides concrets présente quelques différences, suivant la variété et le lieu d'origine.

Toutes les déterminations inscrites dans les tableaux qui suivent ont été faites sur des échantillons provenant d'animaux différents.

Graisses animales

NUMÉRO D'ORDRE	Déviation à l'oléoréfractomètre Jean	Indice d'iode	Poids sur lequel on a opéré	Poids des glycérides concrets obtenus	Point de fusion des glycérides concrets
Graisse de bœuf.					
1 (côtes)			2,243	0,340	56°,2
1 (côtes)			2,024	0,524	56°,2
3 (rognons)	—19	32,8	1,996		55°,8
4 (rognons)			2,034	0,507	55°,8
Graisse de veau.					
1			1,997	0,437	53°
2	—15	42,3	2,077		53°,4
Graisse de mouton.					
1		32,3	1,986	0,584	57°,6
Graisse de cheval.					
1 (filet)			1,977	0,089	53°
Oléo-margarine (Mège-Mouriès).					
1			2,053	0,138	52°,6
Graisse de porc.					
1 (ventre)	—16	48,7	1,994	0,150	60°,6
2 (panne)	—13	52,3	2,038	0,137	60°,6
3 (lard de poitrine)	— 9	59,5	2,122	0,058	60°,6
4 (côtes provenance italienne)	—10	57,1	2,119	0,065	60°,6
5 (panne)	—12	46,8	2,036	0,135	60°,8
Graisse de lait de vache.					
1 laits mélangés			2,042	0,204	48°
2 —			2,101	0,171	48°,4
3 —			2,187	0,192	49°,6
4 un seul lait			2,028	0,149	48°,4
5 —			2,033	0,083	50°,6
6 —			2,028	0,166	49°,2
Beurre marchand.					
1			1,916	0,140	50°
2 (Isigny)			2,040	0,155	49°
3 (Carentan)			2,083	0,112	52°

La graisse du lait de vache a été extraite par nous-même en procédant de la façon suivante : dans une boule à décantation de 2 litres, on mélange 1 litre de lait avec la moitié de son volume d'ammoniaque liquide, et l'on abandonne au repos pendant deux ou trois jours. La caséine se dissout bientôt dans l'ammoniaque, en formant une solution semi-transparente, et la crème forme à la surface une couche contenant le beurre et la matière albuminoïde spéciale qui forme l'enveloppe des globules gras ou qui est intimement liée à ceux-ci ; on décante la solution de caséine, et l'on recueille la couche crémeuse.

Celle ci ne se dissout plus dans la liqueur d'Adam par suite d'une modification probable de la matière albuminoïde sous l'influence de l'ammoniaque. On est donc obligé de procéder différemment ; on verse cette crème dans l'acide acétique cristallisable ; on chauffe, et l'on ajoute le quart du volume de chloroforme ; on transvase le tout dans une grande boule à décantation, qu'on achève de remplir avec de l'eau et qu'on agite fortement ; le chloroforme gagne le fond, entraînant le corps gras ; on le recueille et on l'évapore au bain-marie dans un vase à extrait ; les dernières traces de chloroforme sont retenues avec force par le corps gras ; pour s'en débarrasser, on ajoute à celui-ci son volume de benzine cristallisable, qui s'évapore complètement au bain-marie en entraînant le chloroforme ; on répète, si besoin, cette opération, et l'on a, finalement, un beurre privé de toute odeur étrangère.

Beurre de cacao

DÉSIGNATION	Poids sur lequel on a opéré	Poids des glycérides concrets obtenus	Point de fusion des glycérides concrets
Martinique, n° 1	2,060	0,023	57°,6
— 2	1,765	0,027	57°
Sainte-Lucie, n° 1.	2,119	0,040	56°
Grenada, n° 1.	2,190	0,035	57°,4
Sanchez, n° 1	2,039	0,024	58°
— 2	2,080	0,022	58°
Côte d'Or, n° 1	2,093	0,038	57°,4
Para, n° 1	1,904	0,047	57°,4
Trinidad, n° 1	2,097	0,034	57°,8
— 2	2,057	0,025	58°,8
Carupano, n° 1.	1,969	0,042	55°,8
— 2.	1,984	0,038	56°,6
Caraque, n° 1.	2,117	0,029	57°,2
— 2	2,126	0,025	57°,6

Margarine de coton, n° 1 . .	2.000	traces	55°,8
Beurre de coco	Absence de glycérides concrets		

Conclusions. — La constance du point de fusion des glycérides concrets provenant des graisses d'animaux est vraiment remarquable. Nous la mettons à profit dans l'analyse des saindoux.

Toute graisse de porc pure donne des glycérides concrets ayant un point de fusion compris entre 60°4 et 61°, et ce point de fusion constitue une estampille qui permet d'affirmer la pureté des corps gras concrets du saindoux.

Est-ce à dire qu'une graisse de porc qui possédera cette estampille sera pure de tout mélange? L'affirmer serait commettre une grave erreur.

Le saindoux peut être considéré comme un mélange intime de cristaux de glycérides concrets au sein d'une masse semi-fluide formée en majeure partie par les glycérides non saturés. Il est comparable à une émulsion où les milliers de particules émulsionnées se seraient subitement solidifiées. Dans un pareil mélange, c'est la partie émulsionnée que notre procédé permet de surveiller ; mais nous n'avons aucun moyen d'appréciation du milieu semi-fluide au sein duquel se produit cette émulsion. Le fraudeur pourra en modifier la composition par l'addition de certaines huiles, sans que cette falsification se révèle à nous.

Prenons une graisse de porc authentique ayant un point de fusion de 60°6 pour ses glycérides concrets ; mélangeons-la avec volume égal d'huile de coton et reprenons le point de fusion des glycérides concrets du mélange ; nous trouvons, pour 2gr.018 de matière grasse, 0gr.036 de glycérides concrets ayant un point de fusion de 60°6 ; on peut donc diluer une graisse de porc avec une huile quelconque sans changer pour cela le point de fusion des glycérides concrets.

Pour se rendre compte de cette fraude, on ne peut compter sur l'indice d'iode du corps gras. Celui-ci est très variable suivant les parties du corps d'où l'on a retiré la graisse. Nous avons trouvé, pour des graisses authentiques, des indices d'iode de 46-48, à côté d'indices de 60 et plus, et l'on conçoit que, pour des graisses à indice bas, on puisse relever impunément la proportion de glycérides non saturés par une addition d'huile. On a même poussé à l'extrême limite cette façon d'opérer en mélangeant avec de l'huile des saindoux pressés.

Pour reconnaître la fraude, lorsque l'huile est ajoutée en proportions calculées et qu'elle ne donne pas de réaction colorée, il ne reste qu'un moyen, qui consiste à prendre l'indice d'iode des acides gras liquides.

Quant aux glycérides concrets, si le point de fusion est au-des-

sus de 60°, on peut sans aucune hésitation conclure à la fraude par addition de graisse étrangère.

A ce sujet, voici deux exemples caractéristiques :

Prenons une graisse de porc ayant un point de fusion de 60°,6 pour ses glycérides concrets et une graisse de bœuf ayant un point de fusion de 56°,2 pour ces mêmes glycérides ; faisons le mélange en volumes de 1/3 de graisse de bœuf avec 2/3 de graisse de porc ; ce mélange avait une déviation de — 10 à l'oléo-réfractomètre ; on opère sur 1gr.979 de graisse ; on trouve 0gr.209 de glycérides ayant un point de fusion de 56°,2.

Faisons un mélange en volume de 1/10 de graisse de bœuf avec 9/10 de graisse de porc : on opère sur 2gr.011 de graisse ; on trouve 0gr.144 de glycérides ayant un point de fusion de 56°.

De ces deux exemples il ressort que, dans un mélange de saindoux avec une autre graisse, on trouve pour point de fusion des glycérides concrets le point le plus bas, celui qui appartient à la graisse étrangère, dont la présence est ainsi très clairement indiquée.

Nous avons appliqué cette méthode à de nombreux saindoux (1) prélevés dans Paris.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

NUMÉRO D'ORDRE	Indice d'iode	Oléoréfractomètre Jean	Point de fusion des glycérides concrets	Huile étrangère
1	59,5	—12	60°,6	
2	60,1	— 8	60°,6	
3	64,6	— 6	57°	Coton
4	61,3	— 8	56°	Coton
5	71,6	0	55°,4	Coton
6	56,0	—10	60°,4	Coton (traces)
7	55,8	—11	60°,4	
8	62,5	— 8	60°,6	
9	62,8	— 8	60°,6	
10	63,8	— 7	55°,6	
11	63,7	— 8	61°	
12	56,2	—10	61°	
13	51,3	—12	56°,6	Coton
14	62,1	— 7	55°,4	Coton
Graisse alimentaire	81,9	+ 3	57°	

Il ressort de ce tableau que les saindoux portant les nos 3, 4, 5, 10, 13, 14, étaient falsifiés par addition de graisse étrangère et que cette graisse était fort probablement du suif de bœuf.

(1) Il reste entendu que, parmi toutes les graisses de porc, on désigne plus particulièrement sous le nom de saindoux celle qui est extraite de la panne.

Recherche et dosage du nickel en présence du cobalt, du fer et du manganèse,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

La recherche et le dosage du nickel, en présence de grandes quantités de cobalt et en présence du fer et du manganèse, présente une très grande importance, puisque ces quatre éléments se rencontrent d'une manière presque constante dans les minerais, avec l'arsenic et les métaux alcalins. La méthode de recherche du nickel que j'ai indiquée permet d'effectuer la séparation complète et rapide du métal, ainsi que son dosage. Voici comment il convient d'opérer, en supposant que l'arsenic a été éliminé.

La solution renfermant le nickel, le cobalt, le fer, le manganèse et les alcalino-terreux est traitée par le sulfate d'ammonium, afin de précipiter les alcalino-terreux ; on filtre ; on neutralise l'excès d'acide et l'on concentre un peu ; on ajoute un excès de solution saturée de molybdate d'ammonium, puis du chlorure d'ammonium solide ; on chauffe à 80° pendant quelques minutes, puis on abandonne pendant une heure au refroidissement dans l'eau très froide ; on précipite ainsi tout le nickel à l'état de molybdate double, ainsi que la presque totalité du fer ; il reste en solution une trace de fer, tout le cobalt et tout le manganèse ; on filtre et on lave le précipité avec une solution saturée de chlorure d'ammonium ; après le lavage du précipité, on introduit le filtre qui le contient dans un becherglass avec de l'eau ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque : tout le fer se précipite, et le nickel reste en solution ; on filtre ; dans la solution se trouve tout le nickel, qu'on dose par les procédés connus ; si la quantité de nickel est importante, la solution est fortement colorée en bleu. Généralement on précipite le nickel par la soude et le brome, après avoir chassé l'ammoniaque, et l'on dose le nickel par électrolyse après dissolution de l'oxyde dans un acide.

Séparation et dosage du cobalt et du nickel,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Le dosage du nickel et du cobalt est, comme la caractérisation qualitative de ces éléments en présence l'un de l'autre en quantités indéterminées, un problème toujours très délicat et demandant beaucoup de temps. Lorsqu'on possède une solution ne renfermant que les deux métaux, la méthode généralement suivie

consiste à précipiter le cobalt à l'état d'azotite double de cobalt et de potassium, mais cette précipitation présente des inconvénients, et, si l'on veut obtenir une séparation complète, il faut effectuer une double précipitation du cobalt ; dans ces conditions, si l'on arrive à séparer presque complètement le nickel du cobalt l'opération inverse est très difficile. M. A. G. Le Roy dit à ce sujet (*Dictionnaire de chimie de Wurtz*, Sup. II, p. 1237) : « Pour la détermination précise du cobalt, on ne connaît pas de procédé suffisamment satisfaisant permettant d'isoler et de doser le cobalt « en une seule opération ».

La réaction au molybdate double de nickel et d'ammonium que j'ai fait connaître permet d'effectuer cette séparation avec une très grande facilité et une exactitude absolue.

La solution de nickel et de cobalt, qui doit avoir une faible réaction acide, est additionnée d'un excès de molybdate d'ammonium en solution saturée, puis de chlorure d'ammonium ; on chauffe à 80°, et on laisse refroidir dans l'eau glacée; tout le nickel se précipite à l'état de molybdate double de nickel et d'ammonium ; on filtre avec la plus grande facilité ; on lave le précipité avec une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium ; tout le cobalt se trouve dans les eaux de lavage.

Pour doser le nickel, on dissout le sel double dans l'eau bouillante, et l'on précipite le nickel par le brome à l'état d'hydrate de sesquioxyde, après avoir chassé l'ammoniaque par ébullition en présence de la soude caustique ; on peut peser l'hydrate de sesquioxyde ou bien dissoudre dans un acide et doser le nickel électrolytiquement.

Pour doser le cobalt, on le précipite également dans les eaux de lavage par le brome en présence de la soude caustique.

Il est essentiel de remarquer que ce procédé de séparation du nickel et du cobalt est absolument rigoureux et qu'il présente l'avantage d'une très grande rapidité d'exécution, comparativement aux autres procédés.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du bismuth dans les minerais ou les scories. — M. NAMIAS (*Moniteur scientifique*, 1907, p. 751). — 2gr. de minerai ou de scorie, finement pulvérisés, sont traités, dans une capsule de nickel, par 10gr. de potasse caustique, d'abord à

une douce chaleur, puis à une température plus élevée pendant environ 20 minutes.

Après refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau chaude, et l'on verse le contenu dans une capsule de porcelaine; on ajoute AzO^3H en excès, et l'on évapore à siccité, en répétant l'évaporation plusieurs fois pour insolubiliser Si, Sn et Sb ; on reprend par AzO^3H ($D = 1,2$), et l'on filtre ; dans la liqueur filtrée, on ajoute HCl ; on évapore pour transformer les nitrates en chlorures ; on reprend par l'eau ; on élimine ainsi Ag et la plus grande partie de Pb.; on précipite la solution chlorhydrique étendue par H^2S ; on filtre ; on lave deux ou trois fois le précipité avec de l'eau chaude, puis avec du sulfure d'ammonium tiède, afin d'éliminer les traces de sulfures solubles pouvant rester ; on lave avec de l'eau le précipité, et on le dissout dans AzO^3H étendu de son volume d'eau.

Le liquide filtré contient le bismuth avec du plomb, du cuivre et une trace de cadmium ; on élimine par évaporation la plus grande partie d'AzO^3H, puis on ajoute SO^4H^2, et l'on chauffe jusqu'à production de vapeurs blanches ; on laisse refroidir, et l'on reprend par 200cc. d'eau acidulée avec 15 p. 100 de SO^4H^2 ; on prend un volume mesuré de la liqueur filtrée ; on précipite l'hydrate d'oxyde de bismuth par un excès d'ammoniaque ; on laisse reposer pendant quelque temps ; on filtre ; on lave le précipité à l'eau ammoniacale, puis à l'eau chaude. Le précipité est détaché du filtre, séché et calciné ; on mouille le filtre avec une solution de nitrate d'ammoniaque et on l'incinère. Le poids du précipité, calciné, multiplié par 0,896, donne le poids de Bi.

Dosage du bismuth dans les alliages. — M. NAMIAS (*Moniteur scientifique*, 1907, p. 751). — Le dosage s'effectue par le procédé indiqué dans la note précédente, seulement il suffit, en général, du traitement par AzO^3H pour dissoudre tout le bismuth, tandis que Sn et Sb restent entièrement dans le résidu. Il reste cependant quelquefois une petite quantité de bismuth dans le résidu ; on peut constater sa présence en traitant ce résidu par la potasse caustique. Après traitement avec AzO^3H et filtration, on ajoute un excès d'ammoniaque, qui décèle la présence du bismuth.

Dosage de l'étain dans les scories et les cendres. — M. NAMIAS (*Moniteur scientifique*, 1907, p. 752). — On peut avoir à doser l'étain, notamment dans les scories d'étain des fabriques de fer blanc ou dans les cendres de soie chargée.

On désagrège la matière avec la potasse caustique dans une capsule de nickel ; on reprend la masse par l'eau et AzO^3H et l'on évapore à siccité plusieurs fois en ajoutant AzO^3H ; on insolubilise ainsi la silice et l'acide métastannique ; on filtre ; on lave ;

on calcine et l'on pèse ; on traite le résidu de la calcination par l'acide fluorhydrique dans un creuset de platine, afin d'éliminer la silice ; on pèse le bioxyde d'étain restant.

Le résultat ainsi obtenu manque d'exactitude. Pour obtenir un résultat exact, il faut fondre avec la potasse caustique le mélange de silice et d'oxyde d'étain ; on redissout dans HCl et le chlorate de potasse, et l'on évapore à siccité ; on obtient ainsi la silice seule, et, par différence, la teneur en oxyde d'étain.

Dosage de l'antimoine dans les scories. — M. NAMIAS (*Moniteur scientifique*, 1907, p. 752). — On fond la scorie dans un creuset de porcelaine avec un mélange de 1 partie de carbonate de potasse et 2 parties de soufre; on transforme ainsi l'antimoine et l'étain en sulfosels solubles ; on reprend par l'eau chaude; l'antimoine et l'étain passent en solution, tandis que tous les autres métaux restent insolubles. Il est bon de répéter une seconde fois la fusion, afin d'obtenir la totalité de l'antimoine.

La solution contenant les deux sulfosels est traitée par HCl en excès et du chlorate de potasse ; on fait bouillir et l'on filtre pour séparer le soufre; la solution faiblement acide est traitée par le fer, et l'on fait bouillir pendant longtemps ; dans ces conditions, tout l'antimoine est précipité; on ajoute HCl, et on laisse reposer à froid pour dissoudre l'excès de fer ; afin de s'assurer que la précipitation de l'antimoine est complète, on essaie quelques gouttes de la solution sur une lame de platine avec un morceau de zinc.

On recueille l'antimoine sur un filtre taré; on lave à l eau, puis à l'alcool ; on sèche et l'on pèse ; on a ainsi l'antimoine.

Si l'on veut doser l'étain, on prend une autre partie de la scorie; on la fond avec la potasse caustique dans une capsule de nickel ; on traite la masse fondue par l'eau et AzO^3H ; on évapore à siccité ; on reprend 2 fois par AzO^3H ; on étend et l'on filtre ; le précipité, lavé et pesé, donne le poids de bioxyde d'étain et de bioxyde d'antimoine. Connaissant le poids de ce dernier, on obtient l'étain par différence.

Dosage de l'antimoine dans les alliages. — M. NAMIAS (*Moniteur scientifique*, 1907, p. 752). – Le dosage de l'antimoine dans certains alliages, comme, par exemple, l'alliage d'imprimerie, peut se faire simplement en faisant bouillir pendant plusieurs heures les rognures très fines du métal avec un mélange de 1 vol. d'HCl concentré et 1 vol. d'eau contenant en solution 2 p. 100 d'iodure de potassium.

Dans ces conditions, l'étain et le plomb se dissolvent, et l'antimoine reste comme résidu; on filtre pendant que le liquide est encore bouillant, pour que le chlorure de plomb reste en solution; on lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool ; on sèche et l'on pèse.

On ne peut pas appliquer cette méthode aux alliages qui contiennent du cuivre en petite quantité. Il faut dissoudre l'alliage dans HCl et le chlorate de potasse, puis précipiter l'antimoine par le fer, comme on l'a indiqué dans la note précédente.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique de l'acide libre en présence du cuivre ou d'autres sels métalliques. — M. W. E. SIMS (*Chem. News*, 1907, p 253). — La méthode est basée sur les faits suivants : 1° les bicarbonates de cuivre, de zinc, de fer, etc. sont légèrement solubles, et leurs solutions sont neutres au méthyl-orange, tandis que le bicarbonate de soude est fortement alcalin à cet indicateur ; 2° la coloration rouge d'une solution acide de méthyl-orange et la couleur bleue d'une solution de sulfate de cuivre sont complémentaires, et, lorsqu'on mélange celles-ci en proportions convenables, on obtient une liqueur presque incolore. Par exemple, si, à 100 cc. d'une solution de sulfate de cuivre pur à 3 p. 100, on ajoute 4 gouttes d'une solution de méthyl-orange à 0gr.5 par litre, une coloration jaune-verdâtre prend naissance. Si, à cette solution, on ajoute 2 gouttes de SO^4H^2 N/2, la solution devient incolore. L'addition d une nouvelle goutte de SO^4H^2 N/2 donne une coloration rose, tandis que l'addition d'une goutte de solution N/2 de bicarbonate de soude produit une coloration verte.

Cette réaction permet d'effectuer le dosage de l'acide libre dans les solutions de sulfate de cuivre, même lorsqu'elles contiennent de fortes proportions de sulfates de nickel, de fer ou de zinc.

Le titrage doit se faire de la façon suivante : on prend 3 gr. de sulfate de cuivre cristallisé, ou une quantité de solution contenant cette proportion de sel; on les introduit dans une fiole conique ; on dissout et l'on amène le volume à 100 cc. avec de l'eau distillée ; on ajoute 4 gouttes de méthyl-orange. S'il se produit une coloration rose, on titre avec une solution N/2 de bicarbonate de soude, jusqu'à ce que le liquide devienne incolore ; la proportion d'acide libre dans la substance à analyser est équivalente au nombre de cc. de solution N/2 de bicarbonate employés, plus 0cc.1. Si, au contraire, la coloration produite par le méthyl-orange est verte, c'est que l'acidité de la solution n'est pas plus grande que l'équivalent de 0cc.1 de solution N/2 de bicarbonate, et, dans ce cas, la solution est titrée avec SO^4H^2 N/2 ; la quantité d'acide libre dans la solution à essayer est équiva-

lente par conséquent à 0cc.1, moins le nombre de cc. de SO^4H^2 employé.

Le dosage de l'acide libre dans les solutions de sulfate de cuivre par cette méthode est exacte à 0,04 p 100 près.

Les réactions précédentes peuvent encore être obtenues dans les solutions à 5 p. 100 et avec des solutions titrées N/10, mais, pour la pratique courante du laboratoire, il est préférable de s'en tenir aux concentrations indiquées plus haut.

H. C.

Comparaison colorimétrique des solutions de cuivre et de nickel. — M. le Dr MILBAUER (*Zeitsch. f. analyt., Chemie*, 1907, p. 656). — Les sels de nickel donnent, avec l'eau ammoniacale. une coloration bleue de même teinte que les sels de cuivre. Dans les deux solutions, on se trouve, d'après les théories de Werner, en présence de sels d'hexamine du type $X^2[R(AzH^3)^3]^6$. Ce fait est bien connu de tous les chimistes, mais la mesure colorimétrique n'a pas encore été indiquée.

Dans ce but, on compare des solutions aqueuses de sels purs de cuivre et de nickel, contenant la même quantité d'anion et la même quantité d'ammoniaque. La teneur en métal est déterminée électrolytiquement s'il est possible.

α) *Solutions de sulfates* —. Solution de nickel N/10 (on dissout 1 gr. 404 de $NiSO^4$, 7 aq. dans l'eau, et l'on amène la solution à 100 cc. avec AzH^3 concentrée).

Solution de cuivre N/100 (0 gr. 1284 $CuSO^4$, 5 aq. dissous comme ci-dessus).

Une solution de 15 millim. d'épaisseur de nickel N/10 et une solution de 8 millim. (valeur moyenne) de cuivre N/100 donnent la même intensité.

De ces chiffres on déduit le rapport :

$$0{,}0318 \times 8 : 0{,}2935 \times 15 = 1 : 17{,}3.$$

Les solutions de concentrations différentes à celles indiquées sont difficilement comparables. La teinte présente une pointe de violet pour le nickel et une pointe de vert pour le cuivre.

β) *Solutions de nitrates.* — Des solutions N/10 de nickel et N/100 de cuivre sont préparées de la même façon que pour α. Les épaisseurs sont ici ans le drapport 15 millim. : 7 millim., et les intensités Cu : Ni = 1 : 19,7.

γ) *Solutions de chlorures.* — On emploie des solutions ammoniacales de nickel N/10 et de cuivre N/100, comme ci-dessus. Le rapport des épaisseurs est ici 15 : 7 comme pour β.

Les observations, dans les cas β et γ, comme dans le cas α, ne sont possibles qu'avec les concentrations indiquées.

N. B.

Analyse de nouveaux alliages. — M. A. FAIRLIE (*Engineer Review*, 1906, p. 390).

NOMS	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Na	Mn	Ni	Fe	Al	Mg	Si
Kaiperzim	1,58	»	92,98	»	5,44	»	»	»	»	»	»	»
Plomb durci	»	»	0.08	98,51	0,11	1,30	»	»	»	»	»	»
Métal-Britannia amélioré	2,31	»	90,10	»	7,44	»	0,15	»	»	»	»	»
Métal doux pour coussinets	0,42	»	11,40	80.65	7,53	»	»	»	»	»	»	»
Alliage résistant aux acides	»	»	»	»	»	»	»	5,00	95,00	»	»	»
Laiton blanc	2,00	34 00	64,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre-magnésium	90,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	10,00	»
Bronze hydraulique	75,00	14,00	11,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Métal de Tumcaillant	50,00	34,90	»	»	»	»	»	15,00	»	0,10	»	»
Sterline	68,52	12,84	»	trace	»	»	»	17,88	0,76	»	»	»
Platinoïde	54,04	20,42	»	0,15	»	»	0,15	24,77	0,47	»	»	»
Métal manganèse pour résistance	85,00	»	»	»	»	»	12.00	»	3,00	»	»	»
Manganin	82,12	»	»	»	»	»	15,02	2,29	0,57	»	»	»
Bronze pour roulettes de trolley	92,00	2.00	6,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Métal hydraulique	83,05	6,00	10,81	0,10	»	»	»	»	»	»	»	»
Métal résistant aux acides	82,00	2,00	8,00	8,00	»	»	»	»	0,28	»	»	»
Métal Victor	49, 9	34,27	»	»	»	»	»	15.40	»	0,11	»	»
Métal pour aiguilles	84,96	5,31	7,96	1,77	»	»	»	»	»	»	»	»
Bronze de modèles	90,00	2,50	6,00	1,50	»	»	»	»	»	»	»	»
Métal pour roues de turbines	86,77	3,48	8,68	1,07	»	»	»	»	»	»	»	»
Aluminium-argent	57,00	20,00	»	»	»	»	»	20,00	»	3,00	»	»
Phono-électric. Weri	98,55	»	1,40	»	»	»	»	»	»	»	»	0,05

L'alliage *cuivre-magnésium* est utilisé comme désoxydant dans la fusion du cuivre (1 p. 100). Il diminue la conductibilité de ce métal.

Le *phono-électric* est employé pour la fabrication des fils de trolley. de téléphone; il offre une plus grande résistance que le cuivre, mais sa conductibilité est plus faible.

Le *sterline* est utilisé comme succédané de l'argent.

Le *platinoïd* est employé dans la fabrication des appareils électriques.

Le *métal-manganèse* remplace le maillechort; sa conductibilité est les 3 à 4,5 p. 100 de celle du cuivre.

Le *métal résistant aux acides* est attaqué seulement par AzO^3H.

Le *métal Victor*, plus blanc que le maillechort, ne supporte pas le laminage; il n'est pas altéré par l'air, ni par l'eau salée.

Le *plomb durci* est obtenu en incorporant de petits fragments de sodium dans le métal fondu. Le produit obtenu est plus dur que le plomb pur.

L'*alliage résistant aux alcalis* peut contenir jusqu'à 10 p. 100 de nickel; il est utilisé dans la construction de pièces de machines devant subir le contact du savon ou de la soude, et l'on s'en sert pour la teinture ou le blanchiment. P. T.

Essai des sels de prasédoyme et de néodyme dans les perles de borax ou de phosphate double de soude et d'ammoniaque. — M. le Dr MILBAUER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 656).

	Couleur de la perle de borax ou de sel de phosphore.			
	dans la flamme d'oxydation		dans la flamme de réduction	
	à chaud	à froid	à chaud	à froid
Nd	incolore	incolore	incolore	violet-améthyste avec une forte concentration
Pr	id.	vert-jaunâtre avec une forte concentration	id.	incolore vert, avec une forte concentration

N. B.

Détermination du pouvoir calorifique des lignites et des tourbes (*Ingenieria*, 1907, p. 329). — Le docteur Salvadori, pour la détermination du pouvoir calorifique des lignites et des tourbes par le calorimètre Lewis-Thomson, conseille d'ajouter au mélange oxydant ordinaire (3 p. $KClO^3$ + 1 p. de $KAzO^3$), une petite quantité de nitrate d'ammonium, ou bien de

substituer celui-ci au nitrate de potassium, la combustion du lignite ou de la tourbe se produisant alors facilement.

Pour que la réaction se produise convenablement, le mélange doit être fait dans les proportions suivantes : 1 p. de nitrate d'ammonium et 6 p. de chlorate de potassium. Le maximum étant un mélange à parties égales, on a ainsi la réaction suivante :

$$ClO^3K + AzO^3.AzH^4 = AzO^3K + ClO^3.AzH^4.$$

L'auteur a appliqué à l'essai de plusieurs échantillons de lignites la méthode ainsi modifiée avec le calorimètre Lewis-Thomson et il a comparé les résultats qu'il a obtenus avec ceux que lui a donnés la bombe Mahler.

Pour la détermination avec la méthode Thomson, il employait 20 gr. de mélange nitrochloraté ordinaire, auquel il ajoutait, au moment de l'expérience, 1 gr. de nitrate d'ammonium et 2 gr. de combustible pulvérisé et passé à travers un tamis de 635 mailles au centimètre carré. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Lignites	Humidité	Carbone fixe	Matières volatiles	Cendres	Soufre	Pouvoir calorifique		Différences
						Thomson	Mahler	
Marque A.	17,10	35,70	41,20	6,00	0,49	4.840	4.990	150
» B.	16,27	31 40	42,69	9,64	3,11	5 070	5.159	89
» Buckau C. . .	17,13	33,64	41,41	7,82	0,56	4.575	4.732	157
» » D . .	13,46	30,69	47,60	8,25	0,45	4 585	4.467	182
» Zeitzer B. . .	17,20	31,64	42,90	12,76	0.55	4.420	4.477	57
» Castelnuovo. .	11,30	30,82	45,64	12,24	0,40	4.575	4.603	28
» Murlo	21,51	37,80	31,49	9,20	1,57	3.870	3.900	30
» Piolanas . . .	1,63	30,53	30,17	37,07	13,74	4.620	—	—
Tourbe comprimée . .	17,74	43,05	42,03	18,57	1,10	2.895	—	—

P. T.

Distinction de l'acier à coupe rapide de l'acier ordinaire (*Jerkontorets Ann.*, 1907, p. 145-147, *Revue métall*, 1907). Dans le but d'établir un contrôle facile pour les douanes suédoises, le laboratoire d'essais des matériaux de constructions de Stockholm a fait quelques essais sur les aciers.

Les résultats obtenus pour distinguer le chrôme et le tungstène, constituants caractéristiques des aciers à coupe rapide, d'avec les aciers ordinaires ont été négatifs.

Le caractère le plus net réside dans la vitesse différente de dissolution de ces deux catégories d'aciers dans AzO^3H étendu et froid (D = 1,20).

L'acier au carbone s'y dissout rapidement avec un abondant

dégagement de vapeurs nitreuses, tandis que les aciers spéciaux ne sont pas pour ainsi dire attaqués.

Toutefois, l'acier au chrôme à moins de 4 p. 100 de chrôme se dissout comme l'acier au carbone ordinaire; il en est de même pour l'acier au tungstène à basse teneur et pour tous les aciers au nickel. P. T.

Indicateurs pour le titrage des alcaloïdes des quinquinas. — MM. RUPP et SEEGERS (*Apotheker Zeit.*, 1907, p. 748). — Comme on ne peut pas se servir de l'iodéosine comme indicateur dans le titrage des alcaloïdes des quinquinas, on a recours ordinairement à l'hématoxyline. Le virage n'étant pas toujours très saisissable, les auteurs proposent d'autres indicateurs. Si la solution sur laquelle on opère est incolore ou peu colorée, on se sert de la dinitrophénolphtaléine ou du p. nitrophénol, qui virent au jaune en solution alcaline et sont incolores en solution acide.

Si la liqueur est assez fortement colorée, on emploie la tétrachloro-tétrabromo-phénolphtaléine, qu'on prépare de la manière suivante : on chauffe pendant 6 heures à 180°, 50gr. d'acide tétrachlorophtalique avec 80gr. de SO^4H^2 et 50gr. de phénol ; après refroidissement, on verse dans l'eau ; on essore et l'on traite par une solution de carbonate de soude ; on obtient une solution rouge-violet, dont on précipite la tétrachloro-phénolphtaléine à l'aide de l'acide acétique ; on bromure ensuite ce produit en le dissolvant dans 20gr. d'alcool et en ajoutant 10gr. de brome dissous dans 10gr. d'acide acétique cristallisable ; on évapore au bain-marie.

Cet indicateur est incolore en milieu acide et devient bleu en milieu alcalin ; on l'emploie en solution alcoolique au centième, à la dose de 10 à 30 gouttes.

Il faut opérer les titrages en milieu alcoolique, afin d'éviter la formation de précipité d'alcaloïdes qui entraînerait l'indicateur.

Sur la méthode de MM. Trillat et Turchet pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux. — M. le Dr A. CORSINI (*Giornale d. Real. Soc. Ital. di Igiene*, 1906). — L'auteur signale l'intérêt que présente un nouveau mode de recherche de l'ammoniaque, et il a pensé que le procédé de MM. Trillat et Turchet pouvait présenter un avantage appréciable pour les chimistes qui font des examens d'eau potable.

Cette méthode est basée sur la propriété que possède l'iodure d'azote naissant de communiquer à l'eau une coloration noire plus ou moins foncée, selon la quantité d'iodure d'azote qui se produit dans l'eau. La formation d'iodure d'azote se produirait en deux phases : il y aurait, d'abord, formation de chlorure

d'iode, lequel se décomposerait ensuite en iodure d'azote en présence de traces d'ammoniaque, d'après la formule suivante.

$$AzH^3 + 3ClI = AzI^3 + 3HCl.$$

La technique consiste à verser dans l'eau quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium au 1/10 et à observer s'il y a formation d'un nuage noir dû à la présence de l'iodure d'azote.

M. Corsini a vérifié les résultats annoncés par MM. Trillat et Turchet, et il fait observer que ceux qu'il a obtenus lui-même confirment ceux des précédents auteurs ; il indique, comme limite de sensibilité de la méthode, 1,75 à 2 pour 500.000.

M. Corsini conseille le mode opératoire suivant : on ajoute à 15 ou 20 cc. de l'eau à examiner 3 à 4 gouttes d'iodure de potassium en solution au 1/10 ; on agite, et on laisse tomber successivement 3 gouttes d'eau de Javel ; on a soin d'observer l'eau après la chute de chaque goutte. En présence de l'ammoniaque, il se forme un petit nuage noir, qu'on ne peut confondre avec la légère teinte jaune provenant de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode.

Comme conclusion, l'auteur recommande l'emploi de la méthode Trillat et Turchet pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux pour les deux raisons suivantes :

1° Parce qu'elle est plus sensible que le procédé Nessler en présence de certain corps qui gênent cette réaction ;

2° Parce qu'elle utilise des substances qu'on trouve dans tous les laboratoires (iodure de potassium et eau de Javel), tandis que le réactif de Nessler est d'une préparation compliquée et se décompose avec le temps.

Dosage de l'acide tartrique en présence des acides malique et succinique. — M. J. VON SEVERTZY (*Chemiker Zeit.*, 1907, p. 1118). — Le procédé proposé par l'auteur repose sur l'insolubilité du tartrate de magnésie, le malate et le succinate de magnésie étant, de leur côté, assez solubles.

On évapore à un faible volume le liquide dans lequel on doit doser l'acide tartrique ; on ajoute de l'alcool au résidu, afin d'obtenir une solution alcoolique à 50 p. 100 ; on ajoute ensuite la quantité nécessaire de mixture magnésienne, puis 10 cc. d'ammoniaque concentrée et enfin une quantité d'alcool telle que la richesse alcoolique du liquide total soit de 50 p. 100 ; on agite, et, après 12 heures de repos, pendant lequel le tartrate de magnésie a déposé, on filtre, et on lave à l'alcool à 50° ; on sèche ; on incinère et l'on pèse comme magnésie ; 2 molécules de magnésie (MgO) correspondent à 1 molécule d'acide tartrique ; il suffit de multiplier le poids de la magnésie par 1.875 pour obtenir le poids correspondant d'acide tartrique.

Analyse de matières colorantes. — M. J. MERBITT MATTHEWS (*Journ. of Franklin Institute*, 1907, p. 229). — L'auteur étudie une méthode permettant de déterminer pratiquement le pouvoir tinctorial d'une matière colorante quelconque.

La méthode consiste à comparer, dans les mêmes conditions de teinture, l'échantillon avec une matière colorante type, ou plusieurs échantillons entre eux.

Supposons que 4 échantillons d'une matière colorante soient soumis à l'examen d'un chimiste, en ce qui concerne leur puissance tinctoriale ; on pèse 0 gr. 5 de chaque échantillon, qu'on dissout dans 200 cc. d'eau bouillante ; on dilue ensuite à 1.000 cc.; chaque cc. contient 1/2 milligr. de substance.

Pour les couleurs acides destinées à la teinture sur laine, on emploie quatre échèveaux de laine, bien dégraissés, pesant chacun 5 gr. ; on prépare les bains d'essai avec 100 cc. de la solution de la matière colorante, 20 p. 100 de sel de Glauber et 4 p. 100 de SO^4H^2, et l'on étend le tout à 300 cc.

Les écheveaux sont plongés dans les bains de teinture amenés à la température de 50°, puis chauffés de manière à être portés à l'ébullition en une demi-heure ; on chauffe ensuite doucement pendant une demi-heure, en tournant méthodiquement, de temps en temps, les écheveaux.

Il est essentiel que les quatre échevaux pèsent le même poids et soient de laine de même nature ; il faut aussi que les conditions de teinture de chaque bain soient aussi semblables que possible : température, durée du chauffage, etc.

La teinture terminée, on retire les écheveaux, et on les exprime, en laissant retomber dans le bain de teinture les liquides qui les imprègnent ; on les lave ensuite à l'eau froide ; une partie de chacun des écheveaux est séchée, puis comparée, en prenant le plus foncé comme terme de comparaison.

On remet alors les plus clairs dans leurs bains respectifs, et l'on additionne ceux-ci d'une certaine quantité du liquide coloré correspondant, et l'opération est ainsi poursuivie jusqu'à ce que chaque écheveau soit aussi coloré que le type. La puissance colorante est alors inversement proportionnelle aux quantités de matières colorantes nécessaires pour obtenir la coloration type.

Pour faire ces appréciations, il faut un œil suffisamment exercé, car souvent les différents échantillons ne possèdent pas exactement le même ton.

On doit prendre soin de maintenir, dans ces expériences, le volume du liquide toujours égal, autant que possible *à 300 cc.*, en remplaçant l'eau vaporisée.

Dans le cas de couleurs directes sur coton, les essais se conduisent de la même manière, les écheveaux de coton employés pesant 10 gr., et les bains de teinture contenant 20 p. 100 de chlorure de sodium et 1 p. 100 de carbonate de soude.

Dans le cas de couleurs basiques sur coton, les écheveaux sont préalablement mordancés dans un bain contenant 4 p. 100 d'acide tannique, dissous dans une quantité suffisante d'eau ; on mordance pendant une demi-heure à 88°, puis on laisse macérer sans chauffer pendant deux heures.

On enlève ensuite les écheveaux ; on les lave, puis on les plonge pendant 15 minutes dans un bain d'émétique à 2 p. 100, à la température ordinaire ; on les lave de nouveau, et ils sont alors prêts pour l'essai de teinture.

Dans la préparation des bains pour couleurs basiques ; on ajoute à la solution de matière colorante 4 p. 100 d'alun, et la teinture se fait en partant d'une température de 38°, pour arriver jusqu'à 88° en une demi-heure, et en maintenant pendant le même temps cette dernière température.

Lorsque les couleurs à mordants doivent être fixées sur laine, les écheveaux sont préalablement mordancés ensemble dans un bain contenant 3 p. 100 de bichromate de potassium et 4 p. 100 de crème le tartre, à la température de l'ébullition pendant une heure, et on lave ensuite à plusieurs reprises.

Les opérations de mordançage doivent être toujours faites simultanément sur tous les écheveaux, plongés dans un même bain. P. T.

Les colorants azoïques comme indicateurs. — M. JOSÉ PRATS Y AYMERICH (*Industria quimica*, 1907, p. 156). — L'auteur a étudié toute une série de colorants azoïques, parmi lesquels nous citerons :

Monazoïques amidazoïques — Orangé de méthyle, chrysoïdine, jaune de métanile, curcuméine, jaune acide G, etc.

Monazoïques oxyazoïques. — Tropéoline O, ponceau 2 R, ponceau G, ponceau 3 R, ponceau 4 R, Bordeaux B, roccelline, etc.

Diazoïques secondaires. — Crocéine brillante M, écarlate de crocéine, ponceau solide B, noir Victoria B, noir diamant, etc.

Diazoïques tétrazoïques. — Rouge Congo, corinthe G, chrysamine G, écarlate diamine B, noir diamine RO, violet diamine N, bleu diamine 2 B, bleu diamine BX, etc.

Triazoïques. — Bronze diamine G et vert diamine B.

Les seules matières colorantes qui ont donné des virages avec des solutions diluées sont :

Le *Rouge Congo,* qui prend avec les acides une couleur bleue foncée et avec l'acide carbonique une couleur bleue violacée ;

L'*Orangé de méthyle,* coloration rouge avec les acides minéraux ou organiques, insensible à l'acide carbonique ;

La *Chrysoïdine,* jaune avec les acides minéraux forts, insensible aux acides organiques.

En résumé : 1° l'emploi du rouge Congo comme indicateur, soit sous forme de solution, soit sous forme de papier rouge ou

bleu, est très convenable pour les bases et acides énergiques et toujours préférable au méthyl-orange; 2° pour certains acides faibles, sauf l'acide borique et l'acide phénique, les virages sont beaucoup plus nets qu'avec le tournesol ; 3° la chrysoïdine, malgré sa grande sensibilité pour les acides énergiques, n'est pas d'une application aisée, parce qu'il est difficile de saisir le virage du jaune à l'orangé.

P. T.

La réaction de Baudoin sur le lait de femmes ayant absorbé de l'huile de sésame. — M. le Dr ENGEL *Biedermans Centralblatt für Agrikultur-Chemie*). — On sait que, avec le beurre fourni par des vaches nourries avec du tourteau de sésame, la réaction de Baudouin donne parfois des résultats positifs.

L'auteur a eu l'occasion de constater qu'après avoir fait prendre à des nourrices 100 gr. d'huile de sésame dans une salade ou sous forme de mayonnaise, le lait de ces nourrices, recueilli au bout de trois ou quatre heures, donnait la réaction de Baudouin ; la réaction se produit pendant quatre ou cinq heures. Il s'écoule alors huit ou dix heures pendant lesquelles la réaction cesse de se produire, puis elle réapparaît plus faiblement pendant quatre à cinq heures, pour disparaître ensuite définitivement.

Réaction d'Uhlenhuth pour rechercher la viande de cheval dans les préparations de viande. —M. FICHE *Journal de pharmacie d'Anvers* du 31 octobre 1907). — Nous avons publié les travaux d'Uhlenhuth, qui a montré que, lorsqu'on injecte à un lapin, par exemple, le sérum d'un autre animal, d'un cheval par exemple, le sérum du sang du lapin contient des principes qui sont susceptibles de produire un précipité dans un sérum de cheval, et aucun précipité ne se forme avec le sérum d'aucun autre animal.

Le Dr Fiche a utilisé cette réaction pour la recherche de la viande de cheval. Il commence par préparer l'antisérum de cheval ; à cet effet, il prend du sérum sur un cheval et il l'injecte dans le péritoine d'un lapin ; il répète cette injection tous les cinq jours. Après la 7e ou la 8e injection, il retire environ 5 cc. de sang de la veine de l'oreille du lapin ; après coagulation de ce sang, il centrifuge le sérum de manière à obtenir un liquide limpide.

D'autre part, il prend un échantillon de la viande à examiner; il la divise en menus fragments, et il la fait macérer dans une solution physiologique de chlorure de sodium ; après une macération de 12 heures, il filtre.

Il prend alors dans un tube plusieurs gouttes d'antisérum de cheval ; il verse ensuite sur les parois du tube quelques gouttes

de macération de viande, et il place le tube à une douce chaleur. Si cette viande est de la viande de cheval, il se forme, au bout de cinq minutes, un anneau d'albumine coagulée à la surface de séparation des deux liquides.

Si l'on fait en même temps des essais comparatifs avec des macérations de viande de bœuf et de porc, on constate que le mélange de ces macérations avec l'antisérum de cheval reste limpide, même après un contact d'une heure.

Réaction de la pilocarpine. — M. HELCH (*Pharmaceutische Post*, 1906, p. 314). — En 1902, M. Helch a fait connaître une réaction de la pilocarpine consistant à prendre 1 à 2 centigr de ce corps, qu'on dissout dans un peu d'eau ; on ajoute 1 à 2 cc. d'eau oxygénée, 1 à 2 cc. de benzine ou de chloroforme et finalement 1 cc. d'une solution étendue de bichromate de potasse ; après agitation, la benzine ou le chloroforme prend une coloration bleu-violet.

M. Helch revient aujourd'hui sur cette réaction ; on peut modifier avantageusement le procédé en remplaçant la solution diluée de bichromate de potasse par un petit cristal de ce sel. De cette façon, on peut déceler 5 dixièmes et même 2 dixièmes de milligr. de pilocarpine.

On commence par introduire, dans un tube, le cristal de bichromate de potasse ; on ajoute 1 à 2 cc de chloroforme, puis la solution de pilocarpine et enfin 1 cc. d'eau oxygénée, et l'on agite.

Ainsi que l'a constaté M. Wangerin (voir ce Recueil, 1903, p. 36), M. Helch fait remarquer que l'apomorphine donne la même coloration, mais, pour l'apomorphine, la réaction se produit avec le bichromate de potasse seul, tandis que, pour la pilocarpine, la présence de l'eau oxygénée et indispensable.

Falsification de l'écorce de bourdaine. — M. MITLACHER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1906, p. 365). — L'auteur a constaté, dans un échantillon de bourdaine (*Rhamnus frangula*), la présence d'écorce de *Rhamnus carniolica* Cette écorce possède les mêmes réactions chimiques que les écorces des Rhamnées en présence des alcalis, mais on peut la reconnaître à certains caractères : les cellules de son périderme renferment un contenu jaune-brun ou noirâtre, tandis que le périderme de la bourdaine se compose de petites cellules à parois minces, dont le contenu est rouge vif.

Les faisceaux médullaires de la bourdaine comprennent dans leur largeur 2 à 3 cellules, rarement 4, tandis que ceux du *Rhamnus carniolica* en contiennent 4 à 7.

Recherche de la saccharine dans le cacao. — M. VAN DEN DRIESSEN (*Pharmaceutisch Weekblad*, 1907). — La saccharine (anhydride sulfamino-benzoïque) se présente ordinairement à l'état de sels sodiques d'un mélange d'acides ortho- et parasulfamino-benzoïque ; le composé ortho seul est sucré.

Pour rechercher la saccharine dans le cacao, on fait bouillir pendant une heure 10gr. de poudre de cacao avec 100 cc. d'HCl à 1 p. 100, afin de saccharifier l'amidon ; on alcalinise par le carbonate de soude ; on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse d'être alcaline ; on réunit les liquides ainsi obtenus, et on les neutralise par l'acide phosphorique, tout en conservant une réaction légèrement alcaline ; on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus que peu de liquide ; on ajoute au liquide 5gr. de sulfate de chaux, et l'on évapore à siccité ; on épuise le résidu par l'éther ; on évapore alors un peu de la liqueur éthérée, et l'on se sert du résidu pour la recherche qualitative de la saccharine, d'abord par la gustation, et ensuite par les réactions ordinaires (coloration rouge avec le perchlorure de fer, précipité avec le chlorure de baryum, fluorescence avec la résorcine et SO^4H^2).

Pour la détermination du composé para, qui est insipide, on dissout dans l'ammoniaque une petite portion du résidu ; on ajoute de l'acide acétique ou de l'acide oxalique ou de l'acide citrique, avec lesquels il se produit un précipité.

Pour le dosage de la saccharine, on prend une partie du liquide éthéré ci-dessus indiqué ; on l'évapore ; on triture le résidu avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse, puis on fond le mélange avec précaution, afin d'oxyder le soufre ; on dissout dans l'eau le produit de la fusion ; on acidifie par HCl ; on évapore et l'on dose SO^4H^2 par le chlorure de baryum. 233 parties de sulfate de baryte correspondent à 183 parties de saccharine.

BIBLIOGRAPHIE

Solubilities of inorganic and organic substances. — *A handbook of the most reliable quantitative solubility determinations*, recalculated and compiled by ATHERTON SEIDELL, PH.D. (J. H. U.), Chemist, Division of Pharmacology, Hygienic Laboratory of the U. S. Public Health and Marine-Hospital Service, Washington, D. C. — 1 vol. de 370 pages (Crosby Lockwood et Son, éditeurs, 7, Stationers' Hall Court, London E. C. Prix: 12 s. 6 d. — Ce volume présente un grand intérêt pour les chimistes, car il renferme, groupés par ordre alphabétique, tous les résultats que l'auteur a pu recueillir

dans les principales publications chimiques des différents pays. L'auteur a cru devoir ne prendre que les résultats puisés par lui aux sources originales. Les chimistes ont très fréquemment besoin de renseignements sur la solubilité des différents corps dans les divers dissolvants; ils les trouveront dans ce volume, qui, étant uniquement composé de tables, peut être consulté même par ceux qui n'ont qu'une connaissance très rudimentaire de la langue anglaise. Nous sommes donc convaincus que ce volume recevra un bon accueil de la part de tous les chimistes.

Fabrication des essences et des parfums (Chimie des parfums), par J.-P. Durvelle, chimiste parfumeur. Deuxième édition entièrement refondue. — 1 vol. de 620 pages (H. Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 15 fr. — La première édition de cet ouvrage datait de 15 ans ; depuis cette époque, des progrès ont été réalisés non seulement dans la fabrication des parfums synthétiques, mais encore et surtout dans l'étude des essences et parfums naturels. Ces études et ces recherches ont fait l'objet de publications nombreuses, dispersées dans les périodiques français, allemands, anglais, etc.

L'auteur a assumé la tâche de mettre sa nouvelle édition en harmonie avec les progrès réalisés dans le domaine des parfums, en analysant, classant et codifiant en quelque sorte les nombreux renseignements épars dans les périodiques. Il s'en est acquitté en savant modeste, avec un tempérament d'éclectique.

Sans donner à la chimie une place prépondérante, il a fait appel à ses lumières dans tout le cours de son travail. Après avoir exposé dans la première partie les divers procédés de fabrication des essences par distillation, expression, enfleurage, etc. et décrit les appareils employés, il a consacré un chapitre spécial à l'étude des éléments contenus dans les essences et les méthodes employées soit pour leur dosage, soit pour leur fractionnement. Ce travail trouve son complément naturel dans les monographies des essences, qu'il a groupées suivant l'ordre de parenté des plantes à parfum. Dans ces descriptions, il a tenu compte des nombreuses études publiées à ce jour par les spécialistes, en reconnaissant à chacun ce qui lui appartient.

D'un autre côté, il a englobé dans son travail l'excellent ouvrage de M. Ernest J. Parry, *The Chemistry of essential oils*, pour lequel il avait acquis le droit de traduction, mais qui ne lui paraissait pas pouvoir être traduit dans sa forme originale. Il lui a emprunté son plan, ainsi que de nombreux renseignements qui reflètent les travaux personnels de M. Parry.

Ainsi présentée, cette seconde édition constitue un travail entièrement nouveau et forme actuellement l'ouvrage le plus important et le plus complet sur la fabrication des parfums. La clarté et la concision du style en rendent la lecture aisée.

Les ferments métalliques et leur emploi en thérapeutique, par M. le professeur A. Robin, membre de l'Académie de médecine. — 1 vol. de 252 pages (J. Rueff, éditeur, 6 et 8 rue du Louvre). Prix : 4 fr. — Le professeur Robin résume dans ce volume

les recherches qu'il a entreprises depuis 1901 sur l'action thérapeutique des métaux infiniment divisés. « Lorsque les premiers résultats en « furent publiés, dit l'auteur dans sa préface, ils ne rencontrèrent que « l'incrédulité. On ne pouvait concevoir que quelques centièmes de « milligramme d'or, de platine, de palladium ou d'argent fussent « capables de produire des résultats que rien, dans la pharmacodyna- « mie connue de ces métaux, ne laissait pressentir. Mais, depuis lors, « les faits ont parlé par eux-mêmes et entraîné déjà bien des convic- « tions ; aussi l'heure ne tardera pas où ces agents thérapeutiques, si « curieux et si actifs, entreront définitivement dans la pratique cou- « rante. Si le nom de ferments métalliques leur a été donné, c'est « parce qu'il existe une similitude aussi complète que possible entre « leur action et celle des diastases organiques ».

Au cours de ses recherches, l'auteur a eu l'occasion de constater qu'il y avait de grandes analogies entre les effets des ferments métalliques et ceux de quelques sérums médicamentaux, ce qui donne à penser que les sérums, devant leur puissance à la présence de diastases organiques, pourraient être remplacés par les ferments métalliques. Etudiant ensuite l'influence qu'ils exercent sur les échanges généraux et respiratoires, sur la constitution chimique et morphologique du sang et sur la température, il a déterminé des réactions sanguines, urinaires et thermiques, caractéristiques de leur activité, et il a démontré que celle ci se manifeste par un accroissement très notable des actes d'hydrolyse et d'oxydo-réduction qui dissocient les matières albuminoïdes, sans l'intervention de l'oxygène que les globules rouges empruntent à l'air inspiré.

L'auteur termine son livre en fixant les indications et contre-indications thérapeutiques actuelles des ferments métalliques et les règles de leur application pratique. On verra qu'ils doivent figurer à juste titre parmi les moyens les plus énergiques et les plus sûrs de la thérapeutique fonctionnelle.

Le chimiste Z. Roussin, par A. Balland, pharmacien principal de l'armée, et D. Luizet, ancien chimiste à l'Usine Poirrier, avec notice biographique de H. Chasles, ingénieur, préface de A. Haller, membre de l'Institut.

La vie et les travaux de Z. Roussin livrés à l'appréciation du grand public. Il était nécessaire qu'un tel livre fût écrit ; il rend un hommage posthume au génie créateur d'un grand chimiste et rétablit la vérité sur un des plus beaux chapitres de l'histoire de la chimie industrielle.

M. H. Chasles, son gendre, montre l'homme en contant sa vie, toute de devoir et de travail.

M. Balland présente le savant, le collègue, qui, malgré ses fonctions de pharmacien militaire, trouvait assez de temps pour faire souvent, presque sans laboratoire, des travaux chimiques en quantité et en qualité telles qu'une industrie nouvelle se trouvait créée.

Enfin, M. Luizet fait assister le lecteur à la genèse des colorants azoïques, et, dans un chapitre d'une grande érudition, il fait l'historique de cette branche de l'industrie des matières colorantes, en chimiste qui non seulement sait, mais qui a vu.

Ce livre est présenté, dans une belle préface, par M. Haller de l'Institut.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Œnologie et Congrès. — *Le Congrès international des Chimistes* qui se tiendra à Paris en mars prochain comprendra une section d'œnologie dont l'organisation a été confiée à M. Mathieu, directeur de la Station œnologique de Beaune. Toutes les questions d'actualité concernant les vins et les eaux-de-vie seront étudiées à ce Congrès, non-seulement par les chimistes, mais aussi par les producteurs et les négociants qui sont invités à prendre part aux travaux du Congrès.

Distinction honorifique. Nous sommes heureux d'annoncer que M. Caffin, membre du Syndicat des chimistes, vient d'être nommé *Officier d'Académie* ; nous lui adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE 24 ans, employé depuis 6 ans dans laboratoire d'analyses, connaissant l'analyse des matières alimentaires, des engrais, etc., connaissant aussi l'industrie sucrière, demande place dans laboratoire d'analyses ou dans l'industrie. Références. — Adresser les demandes aux initiales A. E., au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

CHIMISTE 28 ans, ex-chef de fabrication et ex-directeur d'importantes usines ; bonnes références ; cherche situation en France ou à l'étranger. — Adresser les demandes à M. Gabriel, 5, rue du Nord, à Ivry-Centre (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai industriel du carborundum amorphe,

Par M. G. Chesneau (1)

La préparation du carborundum cristallisé ou siliciure de carbone (SiC), par chauffage au four électrique d'un mélange de coke pulvérisé et de sable, fournit en assez grande quantité un sous-produit amorphe, formant une gaîne de couleur gris-verdâtre autour du carborundum cristallisé et séparant celui-ci du mélange resté intact. Ce sous-produit a été considéré comme sans valeur jusqu'à ces dernières années, parce que, quoique très dur, il ne conserve pas, comme le siliciure cristallisé, d'arêtes vives après broyage et que, par suite, il est impropre au polissage.

Mais, comme il est aussi infusible que le produit cristallisé, l'idée est venue, dans ces derniers temps, de l'utiliser, soit seul comme brasque, soit en mélange avec des argiles pour la confection de récipients réfractaires, comme par exemple les cornues de distillation du zinc : c'est en vue de ces emplois que, à la demande de fabriques de carborundum, j'ai été amené récemment à étudier la composition de ce sous-produit, ainsi qu'une méthode rapide pour son essai industriel.

L'utilisation, dans les laboratoires et dans l'industrie, de températures de plus en plus élevées nécessite des récipients d'une résistance de plus en plus grande à la chaleur, et, comme le carborundum amorphe offre à cet égard des qualités exceptionnelles, il semble que son emploi puisse se développer dans cette voie ; il ne me paraît donc pas sans intérêt de faire connaître les résultats de l'étude à laquelle je me suis livré.

Composition du carborundum amorphe. — Lorsqu'on examine au microscope l'amorphe brut, grossièrement pulvérisé, on constate qu'il est formé en majeure partie d'une matière verte opaque, à contours irréguliers, constituant le carborundum amorphe proprement dit, et qu'il contient, en outre, un peu de charbon libre, quelques rares cristaux de carborundum cristallisé, reconnaissables à leur transparence, à leur forme hexagonale et à leur couleur bleu-foncé, enfin une proportion assez forte de cristaux transparents, incolores, isolés ou implantés dans les masses ver-

(1) Communication faite au Congrès de Rome.

tes d'amorphe, et qui, en lumière polarisée, sont nettement biréfringents.

Dans l'iodure de méthylène ($D = 3.10$), les masses vertes gagnent lentement le fond comme le carborundum cristallisé, tandis que les cristaux biréfringents flottent ; le carborundum amorphe a donc la même densité que le carborundum cristallisé, densité qui a été trouvée égale à 3.12 par Moissan (1).

Un grillage prolongé au rouge vif fait disparaître le charbon libre.

L'attaque par HCl ou SO^4H^2, suivie d'un lessivage à la soude, enlève la presque totalité de ces cristaux biréfringents, qui sont formés, comme on le verra plus loin, d'un silicate d'alumine, de fer, de chaux et de magnésie. Mais comme, à cause de la très grande dureté du produit, on est obligé, sous peine d'introduire un peu de la matière du mortier, d'arrêter la pulvérisation à une grosseur de grain encore assez forte (correspondant au tamis 60 en fil de laiton), il reste toujours, après cette attaque, quelques cristaux de silicate reconnaissables au microscope. L'acide fluorhydrique, additionné de quelques gouttes de SO^4H^2, attaque ce silicate d'une façon pratiquement complète, car on n'en aperçoit plus que des traces au microscope après l'attaque, et, en reprenant par HCl bouillant, la matière verte reste comme résidu. Celle-ci étant légèrement attaquée par l'acide fluorhydrique, il faut se contenter d'une seule attaque aux trois acides HFl, SO^4H^2 et HCl pour éliminer le silicate et obtenir le résidu de carborundum amorphe.

La partie ainsi enlevée par le traitement aux acides ne contient d'ailleurs aucun siliciure métallique ; car le dosage des éléments enlevés par HCl et une lessive alcaline à un échantillon qui avait ainsi perdu 23.23 p. 100 de son poids, a reconstitué un poids total de 23.21 en *silice*, alumine, oxyde de fer, chaux et magnésie, sensiblement égal à la perte initiale, tandis qu'il aurait été supérieur s'il y avait eu des siliciures.

Le dosage du silicium, à l'état de silice ou de siliciure, et du carbone combiné, soit dans l'amorphe brut, soit dans le résidu du traitement aux trois acides, s'effectue aisément par les méthodes employées par Moissan pour l'analyse du carborundum cristallisé (2) : attaque par les carbonates alcalins mélangés de 1/5 de nitre en creuset de platine, au rouge, pour le dosage du silicium ;

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 117, 1893, p. 425.
(2) *Loco citato*.

attaque au chromate basique de plomb, dans un appareil d'analyse organique, pour le dosage du carbone.

Voici les résultats que j'ai obtenus ainsi sur un échantillon moyen d'amorphe brut (1) obtenu en broyant une centaine de grammes des croûtes verdâtres friables recouvrant le carborundum cristallisé :

Carbone libre.	0,80	p. 100
Silicate enlevé par l'attaque aux trois acides.	27,00	—
Résidus de carborundum amorphe pur. . . .	72,20	—
Total. . . .	100,00	

Composition

du silicate :			du carborundum pur :		
SiO^2 . . .	40,0	p. 100	Silicium (Si). .	67,9	p. 100
TiO^2 . . .	traces		Carbone (C). .	28,3	—
Al^2O^3. . .	32,6	—	Al^2O^3, FeO	2,8	—
FeO. . . .	9,4	—			
CaO. . . .	17,1	—	CaO, MgO	0,7	—
MgO. . . .	0,8	—			
Total. .	99,9	—	Total.	97,7	—

La compositisn du résidu de carborundum amorphe correspond à celle du carborundum cristallisé industriel ; il y a seulement dans l'amorphe une proportion un peu plus forte d'impuretés que dans le carborundum cristallisé. Il résulte de mes analyses que, défalcation faite du silicate attaquable par HFl, le carborundum amorphe a sensiblement la même composition que le produit cristallisé (SiC). Le carborundum amorphe n'est donc pas, comme on l'a pensé, de l'oxycarbure (SiOC) (silexicon), qui ne contient que 50 p. 100 de silicium et 21,3 de carbone. Le résidu vert clair de carborundum amorphe que j'ai obtenu ainsi par l'attaque aux trois acides est d'ailleurs identique, comme aspect, au produit (SiC) amorphe obtenu par Schützenberger en chauffant au rouge vif du silicium cristallisé dans un creuset de graphite entouré de brasque de charbon (2), tandis que l'oxycarbure (SiOC) préparé par Schützenberger et Colson (3), en chauffant au rouge blanc du silicium et de la silice en atmosphère de CO^2, est un produit blanc.

(1) Echantillon provenant de la fabrique de carborundum de la Bâthie (Savoie).

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 16 mai 1892.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 juin 1881.

Quant au silicate, il a une composition très voisine de celle de l'*anorthite* ($2SiO^2, Al^2O^3, CaO$), qu'on trouve dans les laves, et qui, pure, contient 43 p. 100 de silice, 36,9 p. 100 d'alumine et 20,1 p. 100 de chaux; elle renferme généralement du fer et de la magnésie, comme le silicate qui est contenu dans l'amorphe brut et qui est formé évidemment des éléments apportés par les cendres du coke et les impuretés du sable, volatilisés avec la silice dans les parties les plus chaudes, puis recombinés et cristallisés dans la zone plus froide de l'amorphe. L'analogie de ces cristaux avec l'anorthite tient sans doute à la similitude des conditions dans lesquelles ces produits se sont formés.

Analyse industrielle du carborundum amorphe. — Le silicate mélangé au carborundum amorphe ayant un point de fusion tout au plus égal à celui de l'anorthite pure (1532°), et même probablement très inférieur, à cause de l'oxyde de fer qu'il contient en proportion notable, la valeur de l'amorphe comme produit réfractaire dépend donc de la quantité plus ou moins grande de ce silicate qu'il contient. On peut évidemment se rendre compte pratiquement de cette valeur par un essai direct de fusion à haute température (1), mais, comme le silicate peut aussi agir chimiquement sur les produits élaborés dans les récipients fabriqués avec l'amorphe, il me paraît préférable d'apprécier cette valeur par voie chimique d'après la teneur en carborundum pur.

Le mode d'essai industriel très simple, déduit de l'étude précédente, est alors le suivant :

Pulvériser l'amorphe, par compression, au mortier de porcelaine, puis d'agate, de façon à obtenir une poudre passant au tamis 60; griller au moufle, pendant deux heures, au rouge vif, 1 gr. de cette poudre en capsule de platine, afin de brûler le charbon libre; attaquer ensuite la poudre dans la même capsule par 20 cc. d'acide fluorhydrique concentré (s'évaporant sans résidu), additionné de 1 cc. de SO^4H^2 pur; évaporer progressivement à siccité au bain de sable; reprendre par HCl concentré; faire bouillir pendant quelques minutes; verser le tout dans une capsule de porcelaine; étendre d'eau bouillante; chauffer encore pendant quelques instants, décanter sur filtre; laver deux ou trois fois par décantation à l'eau bouillante légèrement chlorhydrique; jeter le résidu sur le filtre et achever le lavage à l'eau bouillante; le résidu, séché et calciné, représente le

(1) Essayé au chalumeau oxy-acétylénique, l'échantillon précédent d'amorphe brut, contenant 27 p. 100 de silicate, s'est aggloméré fortement, mais sans manifester de fusion proprement dite.

carborundum pur, amorphe ou cristallisé, contenu dans l'échantillon.

En cas de doute sur la pureté du carborundum obtenu comme résidu, il suffit d'y doser le silicium par l'attaque, en creuset de platine, aux carbonates alcalins additionnés de 1/5 de nitre (10 gr. de mélange pour 0gr.2 de résidu), maintien prolongé au rouge vif, reprise par l'eau azotique pour détacher la masse adhérente au platine, et insolubilisation de la silice en capsule de porcelaine après addition d'un excès d'HCl, etc. Si le résidu était du carborundum rigoureusement pur, il devrait donner 150 p. 100 de son poids en SiO^2 ; on peut admettre que le rendement en SiO^2 ne doit pas descendre au-dessous de 140 p. 100, correspondant à un carborundum à 65 p. 100 de silicium (dans l'exemple cité plus haut, le rendement en silice est de 145,3 p. 100).

L'analyse complète ne me paraît pas utile pour un essai industriel; elle est d'ailleurs facile à faire en complétant les dosages précédents par celui des éléments contenus dans les liqueurs chlorhydriques provenant, l'une, de l'attaque de l'amorphe brut par les trois acides, l'autre, du dosage du silicium dans le résidu de de cette attaque.

Recherche et dosage rapide du nickel à l'état de molybdate double de nickel et d'ammonium en présence de 20.000 fois son poids de cobalt,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Le procédé que j'ai déjà indiqué pour le dosage et la recherche du nickel en présence du cobalt demande à être légèrement modifié, si la dose de cobalt vient à dépasser de plusieurs milliers de fois celle du nickel, et surtout si l'on ne veut pas employer une trop grande quantité de molybdate d'ammonium.

Lorsqu'on cherche à caractériser des traces de nickel en présence de 20.000 fois son poids de cobalt, il est nécessaire d'employer une quantité énorme de molybdate d'ammonium destiné à maintenir en dissolution le molybdate de cobalt au-delà de 50°, si l'on opère en solution concentrée, ce qui est nécessaire lorsque la quantité de nickel est très faible, par exemple dans le cas d'une solution renfermant 20gr. de nitrate de cobalt et 0gr.001 de nitrate de nickel. Afin de caractériser directement et avec certitude le nickel dans cette solution, il faudrait la concentrer de manière à ne pas opérer sur plus de 25 à 50 cc. et, pour maintenir dans ces conditions le cobalt en solution,

il faudrait ajouter un grand excès de solution saturée de molybdate d'ammonium correspondant au moins à 250gr. de ce sel.

On aurait de la sorte un volume de solution assez considérable, contrariant la facile perception du précipité de molybdate de nickel, et, d'autre part, la réaction pourrait manquer de se manifester, attendu que la solubilité du molybdate de nickel pourrait être augmentée et, qu'en tous cas, on aurait au plus deux millièmes de milligramme du métal en solution par cc.

L'expérience montre, en effet, que, dans des solutions très concentrées et renfermant une grande quantité de sel de cobalt, il se produit très facilement, en présence d'une faible élévation de température, en l'absence et même quelquefois en présence d'un très grand excès de molybdate d'ammonium, un précipité bleu cristallin d'un molybdate complexe, qui ne se dissout que très difficilement dans l'excès de molybdate alcalin et qui masque complètement la réaction du nickel.

On arrive cependant à mettre celui-ci en évidence en fort peu de temps à l'aide d'une précipitation préalable de la majeure partie du cobalt, en opérant de la manière suivante : on ajoute à la solution un excès de chlorure d'ammonium et un excès d'ammoniaque, puis un excès d'eau oxygénée, et l'on neutralise exactement par l'acide acétique ; enfin, on précipite le cobalt par addition progressive de molybdate d'ammonium, mais en quantité insuffisante pour précipiter tout le cobalt. Il se fait un précipité rose de molybdate roséocobaltique, qu'on sépare par filtration.

Dans la solution, on trouve une fraction plus ou moins grande du cobalt primitif non précipité et tout le nickel ; on évapore la solution à siccité et l'on calcine après addition d'un excès d'AzO^3H, de manière à détruire et à chasser tous les sels ammoniacaux ou du moins la majeure partie de ces sels ; on dissout le résidu sec dans quelques gouttes d'AzO^3H, et l'on ajoute un excès de molybdate d'ammonium pour caractériser le nickel comme je l'ai indiqué.

Grâce à cet artifice, on peut caractériser par des réactions simples, et en moins d'une heure, le nickel en présence de plus de 20.000 fois son poids de cobalt ; c'est un résultat d'autant plus intéressant qu'il donne la solution d'un problème qu'aucun chimiste n'aurait pu résoudre jusqu'ici avec certitude.

Au point de vue purement chimique, je dois faire remarquer que le molybdate de cobalt obtenu en abandonnant à l'évaporation spontanée pendant plusieurs mois et dans un vase incomplètement fermé un mélange de molybdate d'ammonium et de sel de

cobalt, est constitué par un précipité cristallin, rose saumon, formé de bâtonnets prismatiques et répondant à un molybdate double de cobalt et d'ammonium, contrairement aux indications des ouvrages de chimie les plus récents, qui l'indiquent comme étant un molybdate simple. De plus, on peut obtenir, dans des circonstances que j'exposerai plus tard, un molybdate cristallisé en lamelles quadratiques roses, analogues aux lamelles de molybdate double de nickel et d'ammonium, et enfin, une modification bleue, comme il est dit plus haut.

Dosage du citral dans l'essence de citron,

par M. P. Bruylants, étudiant à l'Université de Louvain.

Dans un travail antérieur (1) nous avons indiqué une réaction spectrale permettant de caractériser la majeure partie des aldéhydes, en les différenciant des cétones.

Cette réaction peut être appliquée au dosage des aldéhydes ; elle est très sensible et très constante. Appliquée au dosage des aldéhydes dans les huiles essentielles, cette réaction donne des résultats très exacts.

Nous nous occuperons ici de la détermination quantitative du citral dans les essences de citron.

L'appareil spectroscopique dont nous nous servons est le spectrophotomètre de M. d'Arsonval, construit par la maison Pellin, de Paris.

Il est constitué : 1° par un spectroscope monoprisme ; on le choisit peu dispersif ; l'intensité et la netteté des bandes d'absorption, en effet, semblent être inversement proportionnelles au pouvoir dispersif du prisme ; 2° par un photomètre, formé essentiellement de deux systèmes de collimateur, lentilles et prismes à réflexion totale, destinés à diviser exactement le champ du spectroscope en deux parties égales superposées. Les collimateurs sont en relation par une crémaillère mue par une vis graduée ; on peut, de cette façon, éclairer identiquement les deux parties du champ ; on est alors au zéro de la graduation ; on peut également augmenter ou diminuer l'éclairage d'une partie du champ, en le modifiant proportionnellement dans l'autre partie.

On éclaire l'instrument par réflexion, au moyen d'une forte lampe Auer ; on dispose devant les collimateurs un miroir destiné à y réfléchir les rayons de la source lumineuse. Nous adaptons devant les collimateurs un support à rainures, dans les-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 453.

quelles peuvent être glissées les cuvettes renfermant la solution sanguine et les réactifs.

Les cuvettes sont à face parallèles et choisies de largeur absolument égale (environ 5 à 6 millim.) ; leur hauteur est à peu près celle de la fente des collimateurs devant lesquels elles se trouvent adaptées.

Nous nous servons aussi de burettes, d'une contenance de 2 cc. environ, graduées en centièmes de cc., et munies d'un robinet.

Enfin, nous employons aussi des petits tubes d'une contenance de 15 cc. environ, allongés et munis d'un pied.

Réactifs. — Ce dosage exige comme réactifs :

1° La *solution sanguine*; pour la préparer, on se sert de sang de porc défibriné, frais (D = 1.055 environ) ; on en fait une solution à 3 p. 100 ; elle présente, au spectroscope, les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine.

2° Le *sulfure ammonique* ; on le prépare en traitant un volume déterminé d'ammoniaque (D=0.94) par H^2S jusqu'à refus ; on y ajoute un volume d'ammoniaque un peu plus considérable que le premier ; on obtient ainsi un sulfure assez fortement ammoniacal, qui, après avoir été exposé pendant quelques jours à l'action de la lumière, est apte à fournir, avec les aldéhydes, la réaction à l'hémoglobine.

Le sulfure ammonique fraîchement préparé, sulfure neutre ou hydrosulfure, ne peut servir; on ne constate, en effet, aucun phénomène spectral caractéristique lorsqu'on traite une solution sanguine par un tel produit et une aldéhyde ; l'oxyhémoglobine se réduisant en hémoglobine, on ne voit apparaître au spectroscope que la bande de Stockes. Cependant ces sulfures, principalement le composé fortement ammoniacal, exposés pendant quelques jours à la lumière, se modifient peu à peu et deviennent aptes à transformer avec les aldéhydes l'hémoglobine en hémochromogène. D'autre part, au bout d'un temps assez long, cette propriété, acquise sous l'influence de la lumière, s'altère et finit par se perdre complètement.

Dans l'interprétation de la réaction des aldéhydes sur l'hémoglobine, il faut donc attribuer au sulfure ammonique un rôle plus important que celui de simple réducteur : il semble que la réaction devienne possible en présence d'un élément qui prend naissance dans le sulfure ammonique sous l'influence de la lumière, mais qui s'altère et se détruit sous son influence prolongée.

3° Les *liqueurs types de citral* ; on fait des solutions à 3, 4 et 5 p. 100 de citral dans l'essence décitralée. On obtient ainsi des essences artificielles, de composition assez analogue à celle des essences de citron à analyser.

L'essence décitralée s'obtient en distillant, sous la pression ordinaire, une portion d'essence et en recueillant ce qui passe en dessous de 172°.

Ce produit est rectifié : la réaction à l'hémoglobine montre qu'il ne renferme plus d'aldéhydes.

4° De l'*alcool à 94° privé d'aldéhyde* ; il sert à dissoudre l'essence à analyser et les liqueurs types. Ces solutions sont toujours préparées de la même façon, c'est-à-dire dans la proportion de 1 cc. d'essence ou du type pour 5 cc. d'alcool. Elles doivent se faire immédiatement avant d'opérer et être renouvelées chaque fois, car elles perdent rapidement leur action sur l'hémoglobine : il y a là manifestement combinaison de l'aldéhyde avec le dissolvant.

Pour obtenir l'alcool privé d'aldéhyde, on le chauffe à reflux d'abord, sur la potasse caustique, ensuite pendant quelques heures sur le chlorhydrate de métaphénylène-diamine. Par distillation, on l'obtient alors prêt pour l'usage.

Application de la réaction spectrale au dosage des aldéhydes. — La réaction qui se produit lorsqu'on traite une solution sanguine par une aldéhyde et le sulfure ammonique jaune, comme nous l'avons montré précédemment, se manifeste au spectroscope par la production des bandes d'absorption de l'hémochromogène.

On voit, au commencement de la réaction, les deux bandes de l'hémoglobine oxygénée faiblir et une troisième bande apparaître au milieu des deux premières.

Au point de vue de l'application au dosage des aldéhydes, cette phase du phénomène suffit. On se basera, en effet, sur le moment de l'apparition de cette bande médiane pour déterminer par comparaison la quantité d'aldéhydes existant dans une essence. Un grand nombre d'essais ont montré que le moment de l'apparition de cette bande est en relation avec la quantité d'aldéhydes réagissantes, le temps qu'elle met à se former étant inversement proportionnel à la quantité d'aldéhydes.

Dans ces opérations, la quantité de réactif aldéhydique nécessaire au dosage n'est pas toujours suffisante pour produire la réaction spectrale complète, c'est-à-dire le remplacement du spectre d'absorption de l'hémoglobine par celui de l'hémochromogène. On n'observe alors que trois bandes ; celles-ci, au bout

d'un certain temps, se confondent en une seule, l'hémoglobine oxygénée se réduisant sous l'influence du sulfure ammonique.

Mode opératoire. — On fait un essai préliminaire, destiné à renseigner sur la teneur approximative en aldéhydes de l'essence à analyser, et une seconde série d'essais destinée à en déterminer la teneur exacte.

Ces essais consistent essentiellement à traiter dans des conditions absolument identiques une même quantité de solution sanguine, renfermant du sulfure ammonique, par l'essence à analyser et par la liqueur type, et à observer ensuite le phénomène spectral.

Pour les pratiquer, il est donc préférable d'opérer à deux, de manière à faire agir au même moment sur les solutions sangines et le sulfure ammonique et les solutions alcooliques d'essence ou de liqueur type. On prépare une série de tubes renfermant chacun 9 cc. de solution sanguine, les burettes graduées en centièmes de cc. et destinées à recevoir les solutions alcooliques d'essence et de type, enfin deux burettes graduées ordinaires renfermant le sulfure ammonique jaune.

1° *Essais préliminaires.* — Une burette graduée en centièmes de cc. renferme la solution alcoolique de l'essence à analyser ; l'autre renferme la solution alcoolique de l'essence type à 5 p. 100 de citral (1).

Chacun des opérateurs laisse couler, en même temps, dans un tube renfermant les 9 cc. de solution sanguine, 1 cc. de sulfure ammonique ; puis, sans agiter chacun d'eux, il y introduit au même moment les réactifs aldéhydiques, lentement et en inclinant les tubes à réaction de manière à superposer les solutions. Dans le premier essai, on introduit ainsi, au moyen des burettes graduées en centièmes de cc., 0 cc. 15 de chacune des solutions alcooliques ; on agite ensuite les tubes d'une façon identique et pendant le même laps de temps (une demi-minute environ) ; on attend que les produits insolubles soient venus surnager, et l'on pipette les parties inférieures pour en remplir les petites cuvettes spectroscopiques ; on observe alors le phénomène au spectrophotomètre. Si l'on a opéré assez rapidement, on constate d'abord la présence des bandes de l'oxyhémoglobine dans les deux parties du champ : on voit apparaître ensuite la bande médiane, annonçant la première phase de la réaction ; cette

(1) Rappelons que ces solutions se font toujours dans la proportion de 1 cc. d'essence ou de type pour 5 cc. d'alcool, et qu'elles doivent être fraîchement préparées.

apparition se produit au même moment, dans les deux parties du champ, si les quantités d'aldéhydes de l'essence et de la liqueur type sont absolument identiques ; à des moments différents dans le cas contraire.

Il est facile, vu la superposition exacte des deux spectres d'absorption, d'observer une différence même minime dans le moment d'apparition de ces bandes médianes.

Dans les essais ultérieurs, on augmente successivement de 0 cc. 01 la quantité de solution alcoolique de l'essence à analyser, si le premier essai a montré que celle-ci renferme moins d'aldéhydes que le type ; dans le cas contraire, on la diminue de la même façon, en continuant à opérer avec la même quantité de solution alcoolique de liqueur type, soit 0cc.15 ; on arrive ainsi, après 4 ou 5 essais, à déterminer d'une façon approchée la teneur en aldéhydes de l'essence de citron.

2° *Dosage exact.* — Dans la seconde série d'essais, destinée à déterminer la proportion exacte d'aldéhydes, on opère au moyen d'une liqueur type dont la composition se rapproche le plus possible de celle de l'essence et choisie en se basant sur les indications fournies par l'essai préliminaire.

On opère d'une façon différente suivant que l'essence renferme plus ou moins de 5 p. 100 d'aldéhydes.

Lorsque l'essence renferme moins de 5 p. 100 d'aldéhydes, on choisit une des liqueurs types à 3 ou à 4 p. 100 de citral dans l'essence décitralée ; on procède à quelques essais avec les solutions alcooliques de l'essence et du nouveau type renfermant une proportion de citral très voisine de celle de l'essence, et l'on arrive ainsi à des déterminations très rigoureuses.

Supposons que l'essai préliminaire ait annoncé, pour l'essence, une teneur en citral se rapprochant de 3 p. 100 ; on se sert alors, pour les essais ultérieurs, de la solution alcoolique du type à 3 p. 100. Dans le premier essai, on traite les solutions sanguines par 0cc.20 des solutions alcooliques d'essence et de type ; le moment de l'apparition de la bande médiane indique si, pour une même quantité de liqueur type, il faut augmenter ou diminuer celle de la solution alcoolique d'essence. Après trois ou quatre essais, on peut déterminer exactement les rapports existant entre les deux solutions alcooliques avec lesquelles on a opéré ; on en déduit la quantité de citral de l'essence à analyser.

Si, au contraire, les premiers essais ont montré que l'essence renferme plus de 5 p. 100 d'aldéhydes, on procède à une dilution préalable de cette essence dans l'essence décitralée, de manière à ramener son titre en aldéhydes à 5 p. 100 environ ; on

traite ensuite, comme dans les premiers essais, la solution sanguine et par la solution alcoolique de l'essence diluée et par la solution alcoolique de la liqueur type ; on opère d'abord avec 0cc.15 de chacune de ces solutions. Le moment de l'apparition de la bande médiane indique de nouveau dans quel sens il faut modifier la quantité de solution alcoolique de l'essence diluée, en continuant à opérer avec la même solution alcoolique de l'essence type à 5 p. 100 de citral.

L'opération de dilution que nous venons de mentionner, applicable dans le cas d'une essence renfermant plus de 5 p. 100 de citral, est destinée a faciliter la comparaison exacte de l'action des solutions alcooliques de liqueur type et d'essence sur la solution sanguine.

En effet, dans le cas où les teneurs en citral de ces solutions ne sont pas assez semblables, il faut en employer des proportions trop différentes pour modifier également le réactif hémoglobine ; d'où résulte nécessairement, sur une des solutions sanguines, l'action d'une plus grande masse de terpène, pour une égale quantité d'aldéhydes. Or, bien que le terpène ne modifie en rien le spectre de l'hémoglobine, on peut observer une absorption de lumière toujours plus considérable par la solution sanguine soumise à l'action d'une plus grande quantité de terpène.

D'autre part, dans le cas d'une essence renfermant plus de 5 p. 100 de citral, on ne pourrait, en opérant toujours avec la même quantité de solution alcoolique de l'essence naturelle, soit 0cc.15, augmenter graduellement la proportion de solution alcoolique de liqueur type ; on arriverait ainsi, en effet, à de si fortes quantités de citral que la réaction se produirait presque instantanément ; on ne pourrait alors opérer assez rapidement pour observer l'apparition de la bande médiane.

Ces dosages, peuvent s'effectuer très rapidement lorsqu'on a acquis l'habitude du maniement du spectrophotomètre et celle d'observer l'apparition de la bande médiane ; un essai prenant, dans ces conditions, cinq minutes en moyenne, le dosage complet peut se faire facilement en une demi-heure.

Les résultats obtenus dans l'application de ce procédé de dosage sont très exacts ; nous en avons la preuve dans les déterminations d'aldéhydes que nous avons faites dans un grand nombre de produits tant artificiels que naturels.

Voici les résultats des analyses de quelques essences naturelles de citron (le citral est exprimé en volume) :

Essence de Messine . . . Récolte de 1906. . . .	Analyse du mois d'avril.	4.58	p. 100
	Analyse du 2 juillet . .	4.65	»
Récolte de janvier 1905.	Analyse du mois d'avril.	5.42	»
	Analyse du 2 juillet . .	5.52	»
Récolte de novembre 1904 (1)		6.47	»
Essence de Reggio . . Récolte de 1906 . .	Analyse du mois d'avril.	5.10	»
	Analyse du 2 juillet . .	5.14	»

Nous avons aussi analysé quelques essences trouvées dans le commerce ; elles présentaient souvent des teneurs se rapprochant de 3.5 et de 3.7 p. 100. Nous en avons analysé une dont la teneur en citral n'était que de 2.86 p. 100.

Le ferrocyanure de potassium et l'acétate de zinc comme agents de défécation des urines,

Par M. C. Carrez,

Professeur à la Faculté libre de médecine et de pharmacie de Lille.

Dans une note précédente (2), j'ai indiqué un nouveau mode de défécation du lait, basé sur la production d'un précipité de ferrocyanure de zinc et consistant à additionner le lait successivement de ferrocyanure de potassium, puis d'acétate de zinc en excès, de manière à éviter une coloration du lacto-sérum par le ferrocyanure,

M. Pellet (3) a démontré que la défécation des urines sucrées par le sous-acétate de plomb entraîne, dans certains cas, une partie du glucose dans le précipité. L'acétate neutre de plomb lui-même, d'après les recherches de MM Patein et Dufau (4) et d'après celles de M. Denigès, laisse à désirer au point de vue de l'exactitude dans le dosage polarimétrique du glucose. Quant au réactif nitro mercurique de M. Patein, qui présente un certain nombre d'avantages sérieux, relevés par M. Denigès (5) dans son rapport au 5e Congrès de chimie appliquée, tenu à Berlin en 1903, il a malheureusement l'inconvénient d'amener une dilution très grande de l'urine, dont le volume passe de 40 à 100 cc.,

(1) Il semble résulter de l'examen de ces quelques chiffres que les teneurs en citral augmentent avec l'âge de l'essence. Le procédé à l'hémoglobine est assez précis pour déterminer si ce fait est exact. Nous nous proposons aussi de vérifier si une oxydation lente et ménagée n'aurait pas d'influence sur l'enrichissement en citral des essences de citron.

(2) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 17.

(3) *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 256.

(4) *Annales de chimie analytique, 1899*. p. 91.

(5) *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 141.

ce qui nécessite l'usage de tubes polarimétriques de 50 centimètres ; la manipulation est, en outre, beaucoup plus délicate que les procédés aux sels de plomb.

Dans ces conditions, j'ai songé à examiner si le procédé de défécation au ferrocyanure de zinc, qui réussit avec le lait, ne pourrait pas être appliqué à l'urine avec le même succès. Les résultats obtenus présentent un certain intérêt.

Les mélanges ont toujours été faits dans les proportions suivantes :

Urine	50 cc.
Solution de ferrocyanure de potassium à 150 gr. par litre	5 cc.
Solution d'acétate de zinc a 300 gr. par litre . . .	5 cc.

Avec toutes les urines, le filtratum est suffisamment décoloré, tout aussi bien, si ce n'est mieux, que par l'acétate neutre de plomb; il est parfaitement limpide dès le début de la filtration, et il ne se trouble pas lors de son introduction dans les tubes polarimétriques, comme cela arrive si facilement avec les urines plombiques, lorsque ces tubes ne sont pas parfaitement nets.

Les urines riches en pigments biliaires en sont débarrassées. Il en est de même des urines renfermant du bleu de méthylène, qui est complètement entraîné dans le précipité.

Quant au sang, aux substances albuminoïdes et aux peptones, il n'en reste pas trace après traitement au cyanure jaune et à l'acétate de zinc. L'urobiline elle-même est éliminée par ce mode de défécation, qui paraît sans action sur son chromogène.

Mais, pas plus que par le nitrate de mercure, les pentoses, ni l'acide β-oxybutyrique ne sont enlevés.

En outre, l'urine normale déféquée au ferrocyanure de zinc dévie la lumière polarisée de 0°2 à 0°4 à gauche, comme la même urine déféquée à l'acétate neutre de plomb. C'est un inconvénient que ne présente pas la défécation au réactif nitromercurique.

De mes expériences j'ai encore à signaler un résultat intéressant : on sait que certaines urines non sucrées, et surtout certaines urines sucrées, mais pauvres en glucose, déterminent une réduction irrégulière de la liqueur de Fehling, qui se manifeste par l'apparition d'un précipité jaune, envahissant plus ou moins brusquement tout le liquide, après lui avoir communiqué pendant un instant une couleur verdâtre ; dans ces conditions, le dosage du sucre par la liqueur de Fehling n'est pas possible. La défécation à l'acétate neutre ou au sous-acétate de plomb, avec

précipitation ultérieure de l'excès de plomb par le sulfate de soude, ne fait nullement disparaître la cause, mal élucidée encore, de cette anomalie. La réduction se fait, au contraire, très régulièrement avec les mêmes urines déféquées au ferrocyanure de zinc. En pareil cas, il est donc tout indiqué de faire usage de ce mode de défécation.

Il y aurait même avantage à le substituer, pour toutes les urines, au procédé à l'acétate neutre de plomb, et, s'il est un peu moins parfait que le procédé au nitrate mercurique, parce qu'il ne fait point disparaître la substance lévogyre des urines normales, substance qui existe probablement aussi dans les urines sucrées, l'erreur qu'on peut commettre de ce chef dans le dosage polarimétrique du glucose ne prend une certaine importance que pour les urines très faiblement sucrées. Quant à la manipulation, elle ne demande aucune précaution spéciale, comme on va le voir.

Pour le dosage du glucose, on se contente d'ordinaire d'une seule détermination polarimétrique. Le pouvoir rotatoire de l'urine est donné par la formule ;

$$d = \frac{x' + K'}{V} \times \delta$$

δ étant le pouvoir rotatoire de l'urine déféquée.

Dans la défécation au ferrocyanure de zinc, $K = \frac{V}{5}$; si l'on admet, comme on le fait couramment, que $x' = V$ et $K' = K$, il vient :

$$d = \frac{V + \frac{V}{5}}{V} \times \delta$$

$$d = 1,2 \times \delta$$

et la quantité de glucose par litre est :

$$g = 2,06 \times d$$

L'analyse n'est guère plus longue, et elle gagne en exactitude ou, tout au moins, on la contrôle très rigoureusement, en faisant seulement un deuxième examen polarimétrique avec le filtratum provenant de l'urine additionnée d'un dixième de son volume de chacun des deux réactifs (cyanure jaune et acétate de zinc) et de la moitié de son volume d'eau. On a alors deux nouvelles valeurs pour d :

$$d' = \frac{V + \frac{V}{5} + \frac{V}{2}}{V} \times \delta' = 1,7 \times \delta'$$

et :

$$d'' = \frac{\frac{V}{2}}{V} \times \frac{\delta\delta'}{\delta - \delta'} = \frac{1}{2} \times \frac{\delta\delta'}{\delta - \delta'}$$

d'où, par suite, deux nouvelles valeurs de g

$$g' = 2,06 \times d'$$
$$g'' = 2,06 \times d''$$

g'', qui représente théoriquement la richesse exacte de l'urine en glucose) sous condition qu'elle ne renferme pas d'autre substance active), doit toujours être inférieur ou tout au plus égal à $g' \leq g$.

En pratique, il convient d'opérer comme il suit : on mélange dans deux fioles, selon l'ordre indiqué, et en agitant vivement après chaque addition d'un nouveau liquide :

	I	II
Urine.	50 cc.	50 cc.
Eau distillée	»	25 cc.
Solution de cyanure jaune . . .	5 cc.	5 cc.
— d'acétate de zinc . . .	5 cc.	5 cc.

Toutes les mesures sont faites avec des pipettes jaugées. On filtre, et l'on examine les deux filtrats dans des tubes polarimétriques ordinaires de 20 centimètres. On détermine ainsi δ et δ'.

On calcule ensuite d, d' et d'', et, si l'on a

$$d'' \leq d' \leq d$$

la différence, s'il y en a une, étant très faible ($d - d'' < 0°5$), on peut considérer les lectures polarimétriques comme très bien faites ; pour le calcul du glucose, on prend d'' comme degré saccharimétrique de l'urine. Si l'on avait $d - d'' > 0°5$, il conviendrait de prendre, au lieu de d'', la moyenne des deux valeurs de d et d'. Enfin, si l'on avait $d - d'' > 1°$ ou $d'' > d$, il y aurait lieu de rectifier les lectures polarimétriques par un nouvel examen.

Bien que, par cette technique, on ait la certitude d'avoir fait une *détermination polarimétrique exacte*, on n'est cependant pas certain d'avoir ainsi *dosé exactement le glucose*. En raison de la présence possible, dans l'urine, d'autres substances actives réductrices (lévulose, lactose, pentoses), ou non réductrices (acide β-oxybutyrique), que la défécation au ferrocyanure de zinc n'élimine pas, et aussi pour reconnaître la présence de substances inactives, mais réductrices (alcaptones), il est toujours nécessaire évidemment de compléter le dosage polarimétrique du

glucose par un essai comparatif à la liqueur de Fehling. L'urine déféquée au ferrocyanure de potassium et à l'acétate de zinc se prête on ne peut mieux à cet essai.

Recherche dans les vins blancs de la couleur due à la chicorée torréfiée,

Par M. Popescu,

Chimiste-expert au Laboratoire municipal de Bucarest.

Les négociants roumains colorent les vins blancs avec la chicorée, au lieu d'employer le caramel, qui est permis par les règlements. Ce procédé de coloration est moins coûteux et réclame moins de soins. On fait bouillir 50 à 100 gr. de chicorée torréfiée ; on laisse refroidir, puis on décante le liquide coloré. Ce liquide est suffisant pour colorer 10 hectolitres de vin. La couleur est due au sucre naturel caramélisé de la chicorée. La difficulté qu'on éprouve à rechercher cette coloration tient à ce que la couleur de la chicorée se comporte dans différentes réactions comme celle du caramel.

En employant les réactions connues, j'ai constaté qu'un vin coloré avec la chicorée peut être caractérisé de la manière suivante :

1) La couleur de la chicorée est insoluble dans l'éther ;

2) Si l'on agite les vins blancs avec l'alcool amylique bien incolore, ce liquide ne doit pas se colorer lorsque le vin est naturel, et il se colore en jaune lorsque le vin est coloré avec la chicorée ;

3) L'albumine fraîche précipite complètement la couleur naturelle du vin. Le filtratum est incolore lorsque le vin est naturel et jaune lorsqu'il est coloré avec la chicorée ;

4) Si l'on met avec une baguette 2 à 3 gouttes de vin sur la craie albuminée et si on laisse sécher, les taches obtenues sont de couleur rose lorsque le vin est naturel et jaune foncé lorsqu'il est coloré avec la chicorée ;

5) L'acétate de plomb précipite en jaune clair la couleur naturelle du vin et en jaune foncé la couleur de la chicorée. Le filtratum est incolore avec les vins naturels ou colorés au caramel et jaune avec les vins colorés à la chicorée ;

6) On applique avec succès la méthode de MM F. Jean et Frabot publiée dans les *Annales de chimie analytique* (1907, p. 52), laquelle consiste à précipiter par le formol la matière colorante naturelle du vin. Le filtratum est incolore lorsque les vins sont naturels, et coloré en jaune si le vin est coloré avec la chicorée.

Le fluor et les produits œnologiques,

Par M. P. Carles.

Nous avons eu l'occasion de rechercher la présence du fluor dans un vin qui était considéré comme en contenant par le destinataire, alors que, d'après les affirmations de l'expéditeur, ce vin avait été fait sous sa surveillance directe avec des moûts de raisins rouges vinifiés et que jamais on ne les avait traités par des agents fluorurés.

S'ils contiennent du fluor, dit-il, c'est que la nature l'y a mis ou que le noir animal, le tannin ou les clarifiants dont je me suis servi en contenaient.

Il nous a paru intéressant d'élucider cette question.

Nature. — Des traces de fluorures doivent exister dans la sève de la vigne, puisqu'on en retrouve dans les cendres des sarments. Cependant nous n'avons pu en révéler dans celles des marcs de vendange. Il semble que l'acidité du vin contribue à en faciliter la dissolution. Ce qui donne crédit à cette hypothèse, c'est qu'on en retrouve des traces dans quelques vins. Toutefois, elles n'apparaissent guère qu'en alcalinisant le vin, sans quoi le fluor n'y est insolubilisé ni par la chaux, ni par la baryte (1).

Noir animal. — Lorsqu'on recherche le fluor dans les noirs décolorants destinés à l'œnologie, il n'est pas rare de l'y rencontrer de façon très nette, et il est facile d'en expliquer la présence.

Le noir animal provient de la calcination en vase clos des os ; or il existe dans les os des fluorures terreux.

Lorsque le noir est destiné à la décoloration des vins, il est lavé à l'eau aiguisée d'HCl ; ce lavage contribue non-seulement à enlever les carbonates et la majeure partie des phosphates, mais encore à rendre le carbone restant plus poreux et plus actif.

Or, l'acide ne dissout les fluorures qu'après avoir dissous d'abord les carbonates, puis les phosphates ; de telle sorte que, si l'on ménage trop l'acide, les fluorures ont une tendance à s'accumuler pour ainsi dire dans les dernières parties, qui sont celles destinées à l'emploi œnologique.

(1) Lorsqu'on traite les vins par l'acétate de chaux ou mieux par l'acétate de baryte, afin d'insolubiliser les fluorures, une notable partie de ceux-ci reste en solution. La proportion paraît être en rapport avec le degré d'acidité du liquide. Pour en avoir la preuve, il suffit d'alcaliniser légèrement par l'ammoniaque le liquide filtré contenant un excès de sel de baryte. Le deuxième précipité qui se forme est souvent plus riche en fluor que le premier.

D'autre part, tous les sels calcaires solubilisés par l'eau chlorhydrique ne se séparent pas brusquement du noir très poreux. Pour les enlever, il faut soumettre le noir déposé à une série de lavages à l'eau. Mais ces lavages ne sont pas des lessivages ou déplacements. S'ils entraînent ces sels, c'est par diffusion et dilution successives. Voilà pourquoi, après avoir décalcifié 100 gr. de noir par autant d'HCl dilué dans un litre d'eau et procédé ensuite à huit lavages successifs, dont chacun avec un litre d'eau, nous avons encore retrouvé nettement du fluor dans les eaux du dernier lavage.

Disons même que quelques gr. de ce noir *essoré*, traités par l'eau tartrique à 8 gr. par litre, ont fourni encore assez de fluor pour graver le verre.

Tous ces faits montrent qu'il n'est pas aussi facile qu'on se l'imagine de priver de leur fluor naturel les noirs lavés à l'acide. On conçoit donc qu'après tous les lavages à l'eau auxquels ils ont été soumis, ils soient encore susceptibles de céder du fluor aux vins très acides et plus aisément encore à leurs moûts, dont le degré d'acidité est généralement double.

En dehors de ce qui précède, on rencontre encore des noirs en pâte (1), qui, bien que réduits à l'état de carbone hydraté, sont si franchement fluorurés qu'il y a lieu de chercher à ce fluor une autre origine. C'est qu'en réalité il y a été ajouté sous forme d'acide hydrofluosilicique, destiné à empêcher la pullulation des moisissures dès que le noir est mis à l'air.

La théorie dit bien que cet acide passe dans les lies dès qu'il est mis au contact des sels de potasse du vin ; mais cette précipitation se produit très lentement dans les vins acides ; il semble même qu'elle n'y est que partielle ; aussi n'est-il pas étonnant que les vins ainsi traités acquièrent de ce côté une part de leur fluorure.

Tannins. — Examinons maintenant si les tannins peuvent apporter du fluor dans les vins.

S'il était possible de s'en tenir au tannin pur à l'éther, dit de Pelouze, on pourrait être rassuré, car nous n'avons décelé aucune trace de fluor dans les échantillons que nous avons essayés.

Mais il faut être plus circonspect avec les tannins dits à l'alcool ou à l'eau, car, avec quelques bonnes marques, nous avons pu graver des plaquettes de verre.

Quant aux tannins communs, à ceux qu'on a baptisés *tannins*

(1) Dans ces conditions, l'eau qu'ils retiennent remplace sensiblement le poids des sels que l'acide a dissous.

pour vins rouges, probablement parce qu'ils donnent des solutions toujours très colorées et de trouble persistant, ils nous ont tous fourni des gravures dénotant la présence du fluor en proportion très sensible (1).

Ces variétés communes sont fort impures, puisque, à poids égal, elles précipitent de 35 à 40 p. 100 de gélatine de moins que les précédentes.

Ces faits méritent encore un commentaire. Lorsqu'on recherche le fluor dans les cendres de chêne, on l'y retrouve de façon nette, mais sans abondance. Si l'on répète l'expérience sur 50 gr. de galles d'Alep (2), d'où l'on extrait ordinairement le tannin, on ne l'y rencontre plus.

Dans les galles de Chine, au contraire, fournies par le *Rhus japonica* ou autres, on en trouve des quantités très appréciables ; 25 gr. suffisent à donner une gravure lisible. Ces galles servent aussi à l'extraction du tannin commercial.

Malgré ces résultats positifs, nous estimons que, lorsqu'on retire du tannin commercial assez de fluor pour graver très nettement le verre, c'est qu'il a été ajouté. La combinaison employée en pareil cas doit être encore l'acide fluosilicique, auquel on a recours dans le but d'empêcher le développement des moisissures dans les liquides provenant de l'expression des galles, liquides qui constituent pour elles un excellent bouillon de culture ; les moisissures doivent être évitées, car elles transforment le tannin en dérivés œnologiquement inertes Comme les matières donnant des tannins de qualité secondaire moisissent plus aisément que les autres, on conçoit qu'on y trouve une proportion de fluorures en raison inverse de leur qualité.

Clarifiants pour vins. — Depuis quinze ans, on en a créé des centaines de marques. La plupart sont formés de gélatine blanche, destinée aux vins blancs ou aux vins rouges légers, et de gélatine foncée pour les vins rouges.

Comme la plupart de ces colles, les dernières surtout, sont

(1) Pour rechercher le fluor dans le tannin, on peut procéder de deux façons : 1° Faire dissoudre le tannin dans dix fois son poids d'eau et verser dans la solution du chlorure de baryum et de l'acétate de potasse ; laisser déposer ; filtrer ; laver ; calciner et traiter les cendres par SO^4H^2 dans un creuset couvert d'une plaque de verre recouverte de cire sur laquelle on a tracé des lignes ou des caractères quelconques ;

2° Arroser le tannin avec de l'eau de baryte limpide ; calciner ; laver les cendres à l'eau acétique et finalement les traiter par SO^4H^2 dans un creuset recouvert également d'une plaque de verre cirée avec réserves.

(2) On fait digérer pendant une nuit dans de l'eau de baryte limpide les galles concassées, puis on les calcine ; les cendres sont traitées comme celles du tannin.

extraites des os, et que nous avons dit plus haut que tous les os sans exception renferment du fluor naturel, nous avons pensé qu'il n'était pas indifférent de rechercher si, dans leur fabrication, les gélatines n'en entraînaient pas. A cet effet, nous en avons soumis 25 gr. aux mêmes procédés que ceux que nous avons appliqués aux tannins, mais aucune gravure du verre ne s'est manifestée.

Et cependant, bien des clarifiants contiennent du fluor en sensible proportion. Son origine est encore l'acide fluosilicique, qu'à cause de son manque d'odeur et de sa constance, on préfère à l'acide sulfureux autrefois employé.

En résumé : La quantité de fluor naturel que renferment parfois normalement les vins et qui est pondéralement négligeable est seule utile à notre organisme.

Dans le noir animal préparé pour l'œnologie, on en rencontre parfois des quantités très sensibles, dont une partie, celle qui s'y trouve naturellement, ne présente aucun inconvénient hygiénique, et dont une autre partie peut avoir été ajoutée pour empêcher le développement des moisissures.

Le tannin de Pelouze n'en renferme pas, mais il y a des tannins de bonne qualité avec lesquels on peut graver le verre. Les tannins communs en contiennent davantage. Une partie de ce fluor peut provenir non des galles d'Alep, mais des galles de Chine. La majeure partie doit toutefois avoir été ajoutée pour se mettre à l'abri des moisissures.

Les gélatines ne renferment pas de fluor, mais on en trouve dans certains clarifiants. Il paraît provenir de l'addition d'acide fluosilicique, qui est un agent de conservation fixe et inodore.

Conclusions. — De ce qui précède, il résulte qu'un viticulteur peut voir son vin suspecté de fraude, s'il l'a soigné avec des produits œnologiques tels que ceux dont nous venons de parler. Comme il est prudent de ne pas permettre l'accumulation des fluorures dans les boissons, la prohibition édictée par la loi est relativement légitime, et il est très sage de ne tolérer que l'emploi de tannins, de noirs et de clarifiants commercialement purs. Il appartient aux intéressés, dûment avertis, de prendre leurs mesures en conséquence.

L'arbutine et sa différenciation d'avec l'hydroquinone,

Par M. le Dr P. Lemaire.

L'arbutine, composé isolé par Kawalier, se rencontre dans les feuilles de busserole ou raisin d'ours (*Arctostaphylos uva ursi*)

et dans les baies d'airelle rouge (*Vaccinium vitis idæa*) Classen). On l'a aussi signalée dans la gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens*) et dans la *Kalmia latifolia* (Kennedy).

C'est un glucoside de formule brute $C^{12}H^{16}O^7$ (Strecker et Schiff), dont la saveur amère est bien différente de celle de l'hydroquinone. Il se dédouble sous l'action des ferments ou des acides étendus, en fournissant du glucose accompagné de ce diphénol

$$\underset{\text{arbutine}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{hydroquinone}}{C^6H^4(OH)^2}$$

Il y a alors réduction de la liqueur de Fehling.

Cette réaction, une des rares qui soient indiquées pour l'arbutine dans les traités classiques, est un second signe permettant de distinguer ce composé de l'hydroquinone, qui réduit la liqueur de Fehling sans hydrolyse préalable.

Parmi les réactions suivantes, effectuées avec des solutions aqueuses au centième d'arbutine et d'hydroquinone, il en existe qui sont nettement différentielles.

Lorsqu'on chauffe une solution d'arbutine à 1 p. 100, dans un tube à essai, avec de l'azotate d'argent ammoniacal (formule Merget), il se produit une réduction, et l'on obtient un beau miroir argentifique sur les parois du tube. Avec l'hydroquinone, la réduction se fait rapidement et à froid.

Si l'on verse quelques gouttes de solution d'arbutine dans 2 ou 3 cc. d'hypobromite de soude (brome 5 cc., lessive de soude 50 cc., eau 100 cc.) et qu'on chauffe, on constate bientôt la formation d'un précipité. Avec l'hydroquinone, on détermine à froid une coloration bleue très fugace, avec formation rapide d'un précipité.

AzO^3H, au contact d'un volume égal de solution d'arbutine, détermine une coloration jaune-orangé.

Lorsque, dans un mélange chaud, à volumes égaux, de solution d'arbutine et de SO^4H^2, on ajoute 1 ou 2 gouttes de solution de bichromate de potassium à 10 p. 100, on obtient une belle coloration verte. Dans les mêmes conditions d'expérience, le mélange est rapidement brun-noirâtre avec l'hydroquinone.

Une goutte de perchlorure de fer officinal, versée dans 2 ou 3 cc. de soluté d'arbutine, produit une coloration bleu-ardoise (1). L'hydroquinone vire rapidement au jaune-brun, puis il se forme un précipité cristallin noirâtre.

(1) La méthylarbutine, composé très difficile à séparer de l'arbutine, a un point de fusion inférieur et ne bleuit pas avec le perchlorure de fer (Maquenne).

Quelques gouttes de solution d'arbutine à 1 p. 100, ajoutées à 5cc. de SO^4H^2 formolé (formol à 40 p. 100, 1 cc.; SO^4H^2, 50 cc.), forment un mélange qui devient brun-noirâtre.

L'azotate mercurique rougit à chaud, puis il y a production de précipité.

Avec volumes égaux de sulfate mercurique (oxyde mercurique, 5gr.; SO^4H^2, 20 cc.; eau, 100 cc.) et de solution d'arbutine, on obtient, à l'ébullition, une coloration légèrement jaune, puis, par refroidissement, un précipité; avec l'hydroquinone, le mélange est nettement jaune-brun, et il se produit aussi un précipité par refroidissement.

L'arbutine à 1 p. 100, fortement alcalinisée à l'aide de la soude et chauffée avec du chloroforme, donne une solution jaune-verdâtre. On peut encore effectuer la réaction sous une autre forme: à quelques cc. de chloroforme, on ajoute une pincée d'arbutine et une pastille de potasse caustique; sous l'action d'une légère chaleur, le fragment de potasse prend, au bout d'un instant, une coloration jaune-verdâtre.

Avec volumes égaux de solution d'arbutine et de lessive des savonniers, il n'y a pas de changement immédiat de coloration à froid; l'hydroquinone, dans les mêmes conditions, devient jaune-brun.

En soumettant la solution alcalinisée d'arbutine à une ébullition prolongée après addition d'eau oxygénée à 10 volumes neutralisée, on obtient une coloration rose-jaune.

Si, à la solution alcalinisée d'arbutine, on ajoute un peu de persulfate de soude au dixième, il se produit à froid une coloration légèrement jaunâtre du mélange, tandis qu'avec l'hydroquinone la couleur est rouge-brun.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage rapide de l'atoxyl et procédé microchimique pour le caractériser. — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août, septembre et octobre 1907). — M. Fourneau a signalé, comme réactif de l'atoxyl, le précipité que forme ce corps en présence du nitrate d'argent; M. Labat, ayant constaté que cette réaction est intégrale, a eu l'idée de l'utiliser pour le dosage de l'atoxyl, en se servant de la méthode cyanimétrique de M Denigès.

On prend 0gr.50 d'atoxyl, qu'on introduit dans un matras jaugé

à 100 cc. et qu'on fait dissoudre dans 10 à 15 cc. d'eau distillée ; on ajoute 20 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent; on complète avec l'eau distillée le volume de 100 cc., et l'on filtre ; on prend 50 cc. du filtratum limpide dans un vase de Bohême avec 10 cc. de solution de cyanure de potassium correspondant à la solution argentique, 10 à 12 cc. d'ammoniaque et 10 gouttes de solution d'iodure de potassium à 1/10; on verse alors le nitrate d'argent goutte à goutte jusqu'à trouble persistant.

Soit n cc. employés; sachant qu'une molécule de nitrate d'argent insolubilise une molécule d'atoxyl, soit 311 gr., on a, pour le pourcentage de ce dernier :

$$\frac{n \times 0\text{gr}.00311 \times 100}{0{,}25} = n \times 12{,}44 \text{ d'atoxyl p. } 100.$$

Les résultats obtenus sont un peu trop forts.

M. Labat estime que, lorsqu'il y a lieu de rechercher l'atoxyl, on doit recourir aux divers procédés recommandés, entre autres celui qu'a indiqué M. Lemaire, qui consiste à rechercher la présence de l'aniline et de l'arsenic dans le produit examiné, et celui qui consiste à se servir du réactif de M. Bougault ; ces essais terminés, il est utile de les compléter par les réactions microchimiques auxquelles se prête l'atoxyl.

Lorsqu'on met une solution d'atoxyl au dixième avec une solution au 1/100 de nitrate de cobalt ou de chlorure de nickel ou de sulfate de manganèse ou de sulfate de magnésie, on obtient des cristaux qui affectent constamment la même forme ; il suffit de déposer sur une lame porte-objet (sans lamelle couvre-objet) une goutte de chacune des solutions ci-dessus indiquées en contact avec une solution d'atoxyl, et d'examiner au microscope à un faible grossissement ; on voit se former immédiatement de petites lamelles tétraédriques, dont certaines offrent, au premier abord, une ressemblance avec les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, ce qui n'a rien de surprenant, puisque le nickel, le cobalt et le manganèse ont des propriétés très voisines et qu'ils présentent, avec le magnésium, le pouvoir de donner des sulfates doubles du même type.

On est autorisé à supposer que le groupement atoxylique joue un rôle prépondérant dans la forme des cristaux, car l'atoxyl lui-même, précipité de sa solution aqueuse par l'alcool à 95°, offre absolument le même aspect.

Caractérisation de l'inosite. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1907). — On rencontre quelquefois l'inosite dans l'urine, mais on la recherche rarement parce qu'il est difficile de l'isoler et de la caractériser. Les réactions empiriques qui ont été proposées, basées sur l'ac-

tion successive, à chaud, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque et des sels alcalino terreux ou encore sur l'action du nitrate mercurique, ont reçu une explication rationnelle, depuis qu'on sait qu'il se forme des rhodizonates colorés ; mais, ces réactions ne réussissant pas toujours, M. Denigès propose un procédé qui permet de les obtenir sûrement.

Il commence par oxyder l'inosite à l'aide d'AzO^3H ; à cet effet, il prend dans un tube 0gr.10 d'inosite solide, qu'il dissout dans 2 cc. d'eau ; il ajoute 2 cc. d'AzO^3 (D = 1,39) ; il chauffe à l'ébullition ; il agite et il chauffe jusqu'à ce qu'il se dépose des parcelles solides sur les parois du tube ; il insuffle de l'air dans le tube, afin de balayer les vapeurs et de favoriser la dessiccation ; il renouvelle ces opérations jusqu'à dessiccation complète ; le résidu est dissous dans 10 cc. d'eau, et la solution obtenue R sert à faire les essais suivants :

1° A froid, et surtout à chaud, cette solution R réduit les sels d'argent en milieu sodico-ammoniacal, le réactif de Nessler, la liqueur de Fehling et celle de Causse-Bonnans. Certaines de ces réductions, surtout celle de la liqueur de Fehling, peuvent être utilisées pour le dosage de l'inosite.

2° En ajoutant à un peu de la solution R un volume égal de solution d'acétate mercurique (obtenue en dissolvant 5 gr. d'acétate mercurique dans un mélange de 100 cc. d'eau et de 1 cc. d'acide acétique cristallisable) et de solution saturée d'acétate de soude, puis en portant à l'ébullition, il se produit une réduction du sel de mercure qui se traduit par l'apparition de mercure métallique et aussi de cristaux blancs et lamellaires d'acétate mercureux.

3° En chauffant un peu de la solution R avec son volume de solution d'acétate mercurique (la même que précédemment), on obtient un trouble blanchâtre, puis un précipité jaune abondant.

4° En ajoutant à un peu de la solution R son volume d'une solution saturée d'acétate de soude, le mélange jaunit ; à l'ébullition, la coloration jaune s'accentue d'abord, puis s'atténue et devient brunâtre ; par une agitation ménagée, le contact de l'air fait réapparaître la couleur jaune.

5° Si l'on ajoute à un peu de la même solution R deux fois son volume d'une solution aqueuse à 5 p. 100 d'acétate de baryum ou d'acétate de strontium ou d'acétate de calcium, on obtient à froid une coloration jaune ; avec le sel de baryum, la coloration passe au rose avec fluorescence jaune. A chaud, la coloration jaune obtenue avec les trois sels s'accentue ; par une ébullition prolongée, elle passe au rouge, puis au violet et au bleu, en même temps qu'il se forme un précipité plus ou moins foncé.

6° Si, à 5 cc. de la solution R, on ajoute 2 gouttes de lessive des savonniers, puis, après agitation, 5 gouttes d'une solution de nitroprussiate de soude à 10 p. 100, et encore après agitation

un petit excès d'acide acétique (1/2 cc. environ), il se forme une coloration bleue, qui se dégrade vers le sépia, pour devenir rouge. Si l'on agite ce liquide lorsqu'il est rouge, il redevient bleu, et il se forme aussi un précipité bleu.

Cette dernière réaction, la réduction de la liqueur de Fehling, la formation du précipité jaune qui se produit avec l'acétate mercurique, et les autres réactions obtenues avec l'acétate de soude et celui de baryum sont particulièrement caractéristiques et applicables à l'inosite urinaire isolée par le procédé qu'a indiqué M. Meillère.

Dosage de petites quantités d'acide formique par hydrargyrimétrie. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1907. — Pour doser l'acide formique, MM. Portes et Ruyssen ont proposé de recourir au bichlorure de mercure, qui est réduit à chaud par l'acide formique et se transforme en calomel ; on dose ensuite le bichlorure non transformé, mais, comme la réduction n'est pas complète, le résultat doit être majoré d'un quart.

M. Denigès a constaté qu'en effet la réduction n'est pas complète, mais il est impossible de fixer, dans tous les cas, à un quart la proportion de bichlorure de mercure non réduit. Il a cherché le moyen de rendre la réaction plus complète, ce qui est possible en opérant en présence de l'acétate de soude et sur des prises d'essai ne contenant pas plus de 10 milligr. d'acide formique.

Voici comment il recommande de procéder : on prend un ballon de 400 à 500 cc., dans lequel on introduit 20 cc. de la solution à titrer (qui ne doit pas contenir plus de 0gr.50 d'acide formique par litre); on ajoute goutte à goutte de la lessive de soude jusqu'à légère alcalinité au tournesol ; on acidifie à l'aide de l'acide acétique ; on ajoute ensuite 10 cc. de solution N/10 de bichlorure de mercure et 5 cc. d'une solution d'acétate de soude à 500 gr. de sel cristallisé par litre ; on place le ballon dans un bain-marie ; on porte l'eau du bain-marie à l'ébullition, en ayant soin de placer une boule de verre pédiculée sur le ballon, pour empêcher l'évaporation ; après un quart d'heure d'ébullition, on laisse refroidir, et l'on filtre ; on lave ; le filtratum et les eaux de lavage sont réunies dans un matras jaugé de 100 cc. ; lorsque ce volume est atteint, on verse le liquide dans un vase à saturation dans lequel on a préalablement mis 10 cc. d'ammoniaque, 5 cc. de solution de cyanure de potassium équivalent à une solution N/10 de nitrate d'argent et 1 cc. d'une solution d'iodure de potassium au 1/10; on verse ensuite, avec une burette et petit à petit, la solution N/10 de nitrate d'argent jusqu'à louche faible, mais persistant.

Soit *n* le volume de liqueur argentique employé, exprimé en

dixièmes de cc. ; la dose de cyanure de potassium contenue dans le vase est telle qu'elle est exactement dissimulée à l'argent par les 10 cc. de solution de sublimé employée pour le dosage ; si ce sublimé n'avait pas été plus ou moins complètement insolubilisé, n eût été nul et un seul dixième de cc. de nitrate d'argent N/10 eût suffi pour donner un louche persistant d'iodure d'argent ; donc plus il se sera formé de calomel, plus la prise d'essai contiendra d'acide formique et plus n sera grand.

Après avoir multiplié ses essais avec des quantités connues d'acide formique, M. Denigès a porté ces valeurs en abcisses et il a porté en ordonnées les valeurs correspondantes de n ; il a pu ainsi tracer une courbe permettant de déduire immédiatement la dose x d'acide formique renfermée dans la prise d'essai, correspondant à une certaine valeur de n.

M. Denigès a constaté que, lorsque n est compris entre 0 et 25, la ligne tracée se confond avec une droite définie par la relation

$$x = (n - 1) \times 0.42,$$

ce qui veut dire qu'en représentant par n la quantité en milligr. d'acide formique existant dans les 20 cc. de la prise d'essai, on a, pour expression de cette quantité cherchée :

$$x = (n - 1) \times 0.42.$$

ainsi, pour $n = 11, x = (11 - 1) \times 0$ milligr. 42, d'où $x = 4$ milligr. 2.

La formule étant applicable jusqu'à $n = 25$, ce qui correspond à 24×0 milligr. $42 = 10$ milligr. d'acide formique, on voit que cette dose est celle que doivent renfermer au maximum les 20 cc. de la prise d'essai ; au-delà de cette limite, la ligne tracée à l'aide des coordonnées tend à s'incurver, et le coefficient change de valeur.

Si le liquide à essayer ne contient que quelques milligr. d'acide formique par litre, on le concentre de manière à obtenir une teneur semblable à celle qui a été ci-dessus indiquée, et cela après neutralisation par la soude ; on acidifie par l'acide acétique, et l'on continue l'opération comme précédemment.

On peut ainsi déterminer quantitativement l'acide formique en présence de plus de 200 fois son poids d'acide acétique.

Dosage chronométrique du formol. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1907). — Les aldéhydes donnent, avec l'aniline en solution aqueuse, des produits de condensation généralement insolubles, ne se formant qu'au bout d'un certain temps et apparaissant ordinairement brusquement. C'est ce qui se produit avec l'aldéhyde formique, et l'on peut noter la durée qui sépare le moment précis

où le mélange a été fait de celui où apparaît un trouble blanchâtre.

On opère le dosage dans les conditions suivantes : dans un tube à essais de 16 à 17 centim. de longueur sur 16 à 17 millim. de diamètre, on verse 5 cc. de solution formolée, *qui ne doit pas contenir plus de 1 gr. de formol par litre* ; on place le tube dans le creux de la main, de manière à porter à 20° la température de ce liquide, laquelle est indiquée par un thermomètre introduit dans le tube ; on ajoute alors *brusquement* 2 cc. d'une solution aqueuse d'aniline préparée en agitant 2 cc. d'aniline avec 100 cc. d'eau et filtrant ; on obture le tube avec le pouce ; on l'agite et, aussitôt après, on met en mouvement un compteur chronométrique, qu'on arrête dès qu'apparaît un trouble dans le tube, placé à la hauteur des yeux et à une distance de 30 à 40 centim. La dose de formol est indiquée par le tableau ci-dessus ;

Temps exprimé en secondes	Dose de formol par litre	Temps exprimé en secondes	Dose de formol par litre
40.	1gr.	107.	0gr.40
42.	0 95	114	0 38
44.5	0 90	122.	0 36
47.	0 85	130.	0 34
50.	0 80	139.	0 32
53.	0 75	150.	0 30
57.	0 70	165.	0 28
62.	0 65	182.	0 26
68.	0 60	215.	0 24
78.	0 55	260.	0 22
85.	0 50	300.	0 20
96.	0 45		

Lorsqu'on veut titrer une solution de formol, il faut attendre aux moins deux heures avant de faire le dosage, à partir du moment où la solution a été faite, attendu que, lorsqu'on dilue le formol, la polymérisation qui se produit est plus ou moins rapide, selon le degré de dilution de la solution. Pour les solutions ne contenant pas plus de 1gr. par litre, la polymérisation est complète au bout de deux heures.

Pour titrer un formol commercial, qui contient ordinairement 40 p. 100 de formol, on en prend donc 1 cc., qu'on étend à 500 cc. avec l'eau distillée ; au bout de deux heures, on prend 5 cc. de cette solution, avec lesquels on opère comme il est dit plus haut.

Soit a le titre indiqué par le tableau et exprimé en centigr. pour 1 litre de la solution diluée, c'est-à-dire pour 2 cc. de la solution primitive non diluée ; pour déduire le pourcentage en formol de cette solution, on applique la formule

$$x = a \frac{100}{2}$$

Pour ramener ce titre en volume au titre pondéral *y*, il suffit de diviser la valeur *x* par la densité *d* du produit examiné.

Recherche du brome dans l'urine. — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1907). — On précipite le brome dans l'urine en milieu azotique ; pour cela, on prend 10 cc. d'urine (ou 20 cc. si l'urine contient moins de 0gr.10 de KBr par litre) ; cette urine doit contenir au moins 9 à 10 gr. de chlorure de sodium par litre (5 gr. dans le cas où l'on emploie 20 cc. d'urine) ; on ajoute 2 cc. d'AzO^3H et 30 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent ; on filtre à l'abri de la lumière ; on lave le précipité à l'eau distillée ; après lavage, on perce le filtre et l'on fait tomber le précipité dans un vase d'Erlenmeyer avec 30 cc. environ d'eau distillée ; on ajoute alors 1 à 2 gr. de grenaille de zinc et 2cc. de SO^4H^2 ; l'hydrogène qui se dégage réduit le chlorure et le bromure d'argent formés ; la réduction est terminée lorsque le précipité a disparu pour être remplacé par de l'argent réduit que surnage un liquide limpide ; on filtre et on lave ; le filtratum et les eaux de lavage doivent faire un volume de 45 cc. environ, qu'on verse dans un ballon de 200 cc. avec 5 cc. de SO^4H^2 et 10 gouttes d'une solution saturée de bichromate de potasse ; on distille à l'aide d'un réfrigérant de Liebig ; on recueille 20 cc de distillatum en deux portions, qu'on sépare ; à chacune de ces portions on ajoute 1/10 de cc. de solution alcoolique de fluorescéine à 5 p. 1000 et 2 gouttes d'ammoniaque ; on agite ; si l'urine contenait du brome, il se forme une belle coloration rose, due à la formation d'éosine. En général, la coloration obtenue avec la deuxième portion de 10 cc. est plus intense qu'avec la première. La réaction se produit même en présence du chlore.

Ce procédé permet de déceler la présence du brome dans une urine ne contenant pas plus de 0gr.10 de KBr par litre ; la réaction est encore sensible avec 0gr.05.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Acide protocatéchique, nouveau réactif du fer. — M. O. LUTZ (*Chem. Zeitung*, 1907, p 570). — Les sels ferriques en solution faiblement acide donnent, avec l'acide protocatéchique, une coloration *bleu-verdâtre*, qui devient *rouge* en présence d'un alcali. Les sels ferreux ne donnent aucune coloration en solution acide, mais, en liqueur alcaline, ils donnent la même coloration rouge que les sels ferriques.

Un excès d'acide ou d'a.cali affaiblit considérablement la réaction, et il faut neutraliser convenablement les liqueurs pour obtenir la coloration maxima.

En pratique, il est plus convenable d'opérer en solution alcaline ; quelques gouttes d'une solution d'acide protocatéchique sont ajoutées au liquide à essayer ; on ajoute ensuite un excès de solution normale de carbonate de soude. Un assez grand excès de ce sel ne modifie pas la sensibilité de la réaction. S'il y a du fer, on obtient la coloration rouge ; mais, si d'autres métaux donnaient, dans ces conditions, un précipité, il faudrait filtrer la solution avant de faire agir le réactif.

On peut déceler, par ce procédé, une partie de fer dans 10.000.000 de parties de solution.

Les sels divers qui modifient les autres réactions colorées usitées pour la recherche du fer ne paraissent exercer aucune influence sur cette coloration. H. C.

Méthodes générales officielles italiennes d'analyse des engrais (*Industria quimica*, 1907, p. 240). — *Humidité.* — On dessèche 5 à 10 gr. de substance à 100° jusqu'à poids constant.

Pour les superphosphates et les produits qui contiennent du plâtre en grande quantité, la dessiccation est pratiquée dans une étuve à eau, pendant quatre heures.

Azote. — *Dosage de l'azote ammoniacal.* — On triture 5 à 10 gr. de substance dans un mortier avec de l'eau distillée (en cas de réaction alcaline, on acidule) ; on décante dans un matras gradué, et l'on complète 250 ou 500 cc. ; on distille ensuite une partie aliquote, en présence de KOH ou NaOH, en recueillant AzH^3 dans de l'acide titré. Si la solution contient de l'azote organique, on emploie, pour la distillation, de la magnésie calcinée.

Azote organique. — On le dose par la méthode de Kjeldahl. avec la modification de Ulsch. On attaque dans un ballon en verre d'Iéna 1 à 5 gr. de substance par 20 cc. d'acide phosphosulfurique (124 gr. d'anhydride phosphorique par litre de SO^4H^2 à 66° Bé), 2 à 3 gouttes de chlorure de platine en solution à 10 p. 100 et 0 gr. 2 à 0 gr. 3 d'oxyde de cuivre; on chauffe doucement, puis on porte à l'ébullition, jusqu'à ce que le liquide devienne de couleur vert clair ; on laisse refroidir; on dilue et l'on distille avec KOH ou NaOH.

Azote nitrique. — Pour cette détermination, on emploie la méthode de Schulze-Tiemann, en opérant par comparaison avec une solution de nitrate pur, ou par différence (modification Appiani) en effectuant deux essais avec des volumes différents de la solution de l'engrais (25 et 50 cc. par exemple d'une solution de nitrate à 2 p. 1000), mais en maintenant invariables les volumes d'HCl et de chlorure ferreux, de même que les autres conditions de l'opération.

On peut également employer, pour le dosage de AzO^3H, la méthode de Ulsch, consistant à transformer AzO^3H en AzH^3 au moyen du fer réduit ou du zinc ; ou encore celle de Desvardie, dans laquelle la réduction de AzO^3H a lieu au moyen de l'aluminium ou du zinc en milieu alcalin, ou enfin par la méthode de Kjeldahl-Joldbaüer.

Dans cette dernière méthode, on traite la substance par 0gr.20 d'acide phénylsulfurique (40 gr. d'acide phénique par litre de SO^4H^2 à 66° Bé). Après 5 minutes d'attaque, on ajoute lentement, à plusieurs reprises, et en refroidissant, 2 à 3 gr. de zinc pulvérisé ; on chauffe doucement pendant 10 minutes ; on laisse refroidir ; on ajoute 5 cc. d'acide phosphosulfurique, un peu d'oxyde de cuivre et quelques gouttes de chlorure de platine ; on procède ensuite comme dans la méthode Kjeldalh-Ulsch.

Azote total. — On emploie soit la méthode de Kjeldahl-Joldbaüer ou celle de Dumas.

Acide phosphorique total. — On introduit 5 gr. de l'engrais dans un matras de 250 cc. avec 50 à 75 cc. d'eau, 20 cc. d'HCl et 5 cc. d'AzO^3H concentré ; on chauffe à l'ébullition durant 15 à 30 minutes ; on dilue avec de l'eau ; on laisse refroidir ; on complète au volume et l'on filtre.

A 50 ou 25 cc. du filtratum (selon sa richesse en phosphate) on ajoute 20 cc. de citrate, 50 cc. d'eau, 50 cc. d'AzH^3 ($D = 0,92$) et 50 cc. de réactif magnésien.

On peut encore déterminer l'acide phosphorique par la méthode volumétrique de Pemberton.

Pour l'acide phosphorique soluble à l'eau et celui soluble au citrate, on suit les méthodes indiquées pour l'analyse des superphosphates.

Potasse. — On fait bouillir doucement 5 à 10 gr. de substance dans un matras de 500 cc., avec 200 à 250 cc. d'eau et 5 à 10 cc. d'HCl.

Sur une partie aliquote du liquide, une fois dilué et traité par la baryte ou le chlorure de baryum, puis par le carbonate d'ammonium, enfin calciné pour chasser les sels ammoniacaux, on détermine la potasse sous forme de chloroplatinate.

Le traitement au chlorure de baryum ou au carbonate d'ammonium peut se faire dans le même matras gradué que celui dont on s'est servi pour faire la solution.

Oxyde de fer et alumine. — Pour ce dosage, on suit la méthode de Glaser, en se conformant aux prescriptions suivantes : on attaque à chaud, dans un matras de 250 cc., 5 gr. de substance par 20 cc. d'HCl, 5 cc. d'AzO^3H et 50 à 75 cc. d'eau, et l'on complète 250 cc. ; 50 cc. de la solution filtrée sont introduits dans un matras de 250 cc. avec 50 cc. d'eau et 25 cc. de SO^4H^2 ; on agite ; on laisse reposer pendant quelques minutes ; on dilue à 100 cc. avec de l'alcool à 95° ; on refroidit ; on complète avec de l'alcool ;

on laisse reposer pendant une demi-heure, et l'on filtre ; on évapore à siccité, dans une capsule de porcelaine, 100 cc. du filtratum, et l'on ajoute 50 cc. d'eau au résidu ; on chauffe au bain-marie ; on précipite par AzH^3, en évitant un excès ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave à l'eau chaude ; on sèche ; on calcine et l'on pèse le phosphate de fer et d'alumine.

Superphosphates. — *Humidité.* — On dessèche 5 gr. de l'engrais dans une étuve à eau pendant quatre heures.

Acide phosphorique soluble eau et citrate. — On emploie la méthode Appiani.

On triture dans un mortier ou dans une capsule, en présence de 40 à 50 cc. d'eau, jusqu'à disparition des grumeaux, 5 gr. de superphosphate (2gr.5 seulement pour les supers doubles) ; on laisse déposer pendant quelques minutes ; on décante sur un filtre, recueillant le filtratum dans une fiole graduée de 250 cc. ; on répète le lavage trois à quatre fois successives, en opérant de façon que la digestion ne dure pas plus de quelques minutes ; on lave enfin le produit restant sur le filtre de manière à obtenir un volume de 250 cc. de liquide environ ; on ajoute quelques gouttes d'HCl, et l'on complète le volume (solution aqueuse) ; le résidu restant sur le filtre est introduit dans un matras gradué de 250 cc. avec 100 cc. de citrate d'ammoniaque) ; on laisse digérer au bain-marie durant une heure à 35-40°, en agitant fréquemment ; on laisse refroidir ; on dilue à 250 cc. ; on agite et l'on filtre (solution citrique) ; on ajoute, à 50 cc. de la solution aqueuse, 50 cc. de la solution citrique, 50 cc. d'eau, 50 cc. d'AzH^3 ($D = 0,92$), puis, peu à peu et en agitant, 50 cc. de réactif magnésien ; on agite vivement, sans toucher les parois du vase, pendant une demi-heure ; on laisse reposer pendant 5 à 6 heures au moins ; on filtre ; on lave avec de l'eau ammoniacale à 2 ou 5 p. 100 (1 vol. d'AzH^3 ($D = 0,96$) et 9 vol. d'eau), jusqu'à élimination complète des chlorures ; on sèche et l'on calcine le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans le cas des superphosphates doubles ou triples, des guanos, des engrais, des superphosphates très secs, il est nécessaire, avant de précipiter l'anhydride phosphorique, d'ajouter à la solution un peu d'AzO^3H et de chauffer pendant quelque temps, afin de transformer en anhydride orthophosphorique les anhydrides pyro et métaphosphoriques qui ont pu se former pendant la dessiccation.

Acide phosphorique soluble à l'eau. — On ajoute 20 cc. de citrate d'ammoniaque, 50 cc. d'eau, 50 cc. d'AzH^3 ($D = 0,92$) et 50 cc. de réactif magnésien, et l'on continue comme il est dit précédemment.

Finesse du superphosphate. — On tamise durant 5 minutes, sur un tamis à trous de 1 à 2 millimètres de diamètre, 25 à 50 gr.

de superphosphate; on pèse les deux portions du tamisage et l'on fait le rapport.

Recherche des fraudes. — On examine l'aspect du superphosphate, la manière dont il se comporte avec l'eau, la possibilité d'un mélange de super minéral à du super d'os. On fait l'examen microscopique. P. T.

Méthode nouvelle pour le dosage du glucose. — M. GLASSMAN (*Berichte chem. Gesellschaft*, XXXIX, p. 503). — Cette méthode consiste à prendre un volume déterminé du liquide dans lequel on désire doser le glucose; on porte ce liquide à l'ébullition, et l'on ajoute un excès du réactif de Liebig-Knapp, qu'on prépare en dissolvant 10 gr. de cyanure de mercure dans 100 cc. de lessive de soude (D = 1,45) et en complétant un litre (on peut remplacer le réactif Liebig-Knapp par celui de Sachse, qu'on prépare en dissolvant 1gr.8 de biiodure de mercure à l'aide de 2gr.50 d'iodure de potassium, ajoutant 8 gr. de potasse caustique et complétant 100 cc.). Sous l'influence du glucose, le mercure de l'un ou de l'autre de ces réactifs est mis en liberté à l'état métallique; on lave ce mercure; on le dissout dans une quantité suffisante d'acide nitrique, et on le dose par la méthode au sulfocyanure de Rupp et de Kraus. A cet effet, on amène la solution mercurielle au volume de 50 cc.; on l'additionne de 1 à 2 cc. d'une solution saturée d'alun de fer, puis d'une quantité d'AzO^3H à 30 p. 100 suffisante pour décolorer la liqueur; on verse alors, à l'aide d'une burette, une quantité de solution centinormale de sulfocyanure d'ammonium (à 0gr.760 par litre) suffisante pour obtenir une coloration brune persistante de la liqueur). On calcule la quantité de glucose sachant que 1 cc. de solution de sulfocyanure correspond à un milligr. de mercure et que 1 millig. de mercure correspond à 3/10 de milligr. de glucose.

Recherche toxicologique de l'atoxyl. — M. GADAMER (*Apotheker Zeit.*, 1907, p. 566). — Etant donné qu'on administre l'atoxyl à des doses assez élevées, il peut y avoir intérêt à distinguer l'arsenic présent dans l'organisme sous cette forme de l'arsenic se trouvant à l'état d'acide arsénieux ou arsénique. On procède donc à un examen préliminaire, consistant à délayer la matière à analyser dans son volume d'alcool acidulé par SO^4H^2; après une digestion de plusieurs heures, on filtre; on évapore le filtratum en consistance sirupeuse; on traite le résidu sirupeux par l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on filtre; on évapore pour chasser l'alcool; on reprend le résidu par l'eau; on filtre si c'est nécessaire, et l'on fait passer dans le liquide un courant d'H^2S, qui précipite l'arsenic se trouvant à l'état d'acide arsénieux ou arsénique; si le liquide contient de l'atoxyl,

on procède aux opérations ordinaires, qui consistent à détruire la matière organique et à traiter ensuite le liquide dans l'appareil de Marsh.

Essai de l'ipécacuanha. — M. H.-M GORDIN (*American Journal of pharmacy*, 1906, p. 461). — Traiter 5 gr. d'ipéca en poudre n° 60 par 25 cc. d'un mélange de 3 vol. d'éther et de 1 vol. de chloroforme; ajouter 2 cc. 5 d'une solution à 10 p 100 de carbonate de soude ; après une heure de contact, décanter ; épuiser à trois reprises le mélange éthéré par de petites quantités de SO^4H^2 dilué ; ajouter un excès de soude et agiter à trois reprises avec le mélange éthéré ; distiller la solution éthérée à moitié de son volume; ramener avec de l'éther au volume primitif; agiter le liquide avec un excès d'acide et le laver deux fois à l'eau ; titrer l'excès d'acide par la méthode ordinaire. Pour le dosage gravimétrique, le liquide acide est reçu dans un entonnoir à séparation et titré d'abord volumétriquement, puis rendu fortement alcalin par la soude, et agité avec du chloroforme. L'évaporation du chloroforme laisse comme résidu l'alcaloïde, qui peut être pesé et identifié. A. D.

Différenciation des acides benzoïques pharmaceutiques. — M. E. RUFF (*Journal de pharmacie d'Anvers* du 15 février 1997, d'après *Pharmaceutische Centralhalle*). — Pour différencier l'acide benzoïque du benjoin d'avec l'acide benzoïque synthétique obtenu avec le toluol, l'auteur utilise la réaction de Beilsten à l'aide de l'oxyde de cuivre: on entoure d'un fil de platine un morceau d'oxyde de cuivre de la grosseur d'un poids ou un bâtonnet de cette substance d'un demi-centimètre de longueur; on chauffe dans la flamme d'un bec Bunsen ou d'une lampe à alcool, aussi longtemps que cette flamme paraît incolore, et on laisse refroidir ; si l'on porte sur l'oxyde de cuivre une trace d'une substance contenant un corps halogène et si l'on chauffe dans le sommet de la flamme, on obtient, par suite de la combustion du carbone, une flamme éclairante ; celle-ci disparaît rapidement et fait place à une flamme verte ou vert-bleue, provoquée par les vapeurs du cuivre combiné à l'halogène. D'après la durée de la coloration, on conclut à la présence de traces ou d'une plus grande quantité d'halogènes.

L'acide benzoïque du benjoin, mélangé de 1 p. 100 d'acide du toluol, donne une coloration qui dure de 5 à 10 secondes. Si l'on n'a pas d'oxyde de cuivre à sa disposition, on peut prendre un fil de cuivre, dont le bout est contourné ; on le plonge dans l'acide nitrique ; on le chauffe dans la pointe de la flamme, et l'on procède comme ci-dessus.

Dans tous les cas, il est nécessaire de laisser refroidir le fil

avant d'ajouter l'acide, afin d'empêcher la formation de benzoate de cuivre, dont la présence pourrait donner lieu à confusion.

Examen de conserves d'œufs. — M. P. WELMANS (*Zeits. f. Untersuchung d. Nahrungs u. Genussmittel*). — Outre les œufs conservés, il existe dans le commerce des conserves d'œufs sous différentes formes : 1° le jaune est liquide; ce produit vient de Russie et de Chine; 2° le jaune est de consistance de miel; 3° le jaune est desséché; 4° le blanc et le jaune mélangés sont desséchés en grumeaux. D'après les essais de l'auteur, dans les œufs de poule, la coquille entre pour 11,47 p. 100, le blanc pour 58,33 p. 100, le jaune pour 30,20 p. 100. Le résidu sec a fourni les résultats suivants, y compris l'humidité absorbée.

	Gros œufs	Petits œufs
	—	—
Humidité.	1,58 p. 100	2,28 p. 100
Extrait éthéré	41,88 —	39,75 —
Matière soluble dans l'eau froide.	31,43 —	28,14 —
Matières minérales.	3,60 —	3,66 —
Matière azotée (Az × 6,25) . .	49.875 —	50,23 —
Matière extractive exempte d'azote	3,065 —	4,08 —
Chlorure sodique	1,636 —	1,636 —
Indice d'iode de la graisse. . .	79.32	76,57
» d'acide d'après Burstyn .	11,29	10,80

Les résultats donnés par l'analyse des conserves d'œufs doivent donc se rapprocher de ces chiffres, si ces produits sont purs. L'auteur y a aussi recherché les antiseptiques. Il a également examiné une préparation sèche de lait et d'œufs, composée de lait écrémé stérilisé et d'une espèce de caséine colorée artificiellement.

Dosage de la cantharidine. — MM. ELDRED et BARTHOLOMEW (*American Journal of pharmacy*, 1907, p. 491). — Après avoir fait macérer pendant 24 heures 10 gr. de poudre de cantharide (tamis n° 60) dans un mélange de 25 cc. de chloroforme et de 2 cc. d'acide acétique cristallisable, on épuise la poudre par le chloroforme. La solution est distillée au bain-marie, et les dernières traces de chloroforme sont enlevées par un courant d'air ; on ajoute alors 10 cc. d'éther de pétrole et 150 cc. d'eau ; la solution aqueuse est filtrée ; on fait trois autres traitements avec 75, 50 et 25 cc. d'eau ; au liquide refroidi on ajoute un peu d'HCl, et l'on épuise par le chloroforme. La solution chloroformique est évaporée et donne la cantharidine, qu'on peut purifier encore par le procédé de Self et Greenisch (éther de pétrole et alcool absolu).

A. D.

Essence de muscade. — MM. POWER et SALWAY (*Chemist and Druggist*, 1907, II, p. 901). — Cette essence présente la composition suivante : eugénol et iso-eugénol, 0,2p.100 environ ; d-camphène et d-pinène, 80p.100 environ ; dipentène 8p.100 environ ; d-linalol, d-bornéol, i terpinéol et géraniol, 6p.100 environ ; un nouvel alcool donnant, par oxydation, une dikétone $C^8H^{14}O^2$ (faible quantité) ; des traces d'une aldéhyde analogue au citral, mais donnant un dérivé acide, acide β-naphtocinchoninique, fusible à 248° ; safrol, 0,6p.100 ; myristicine ($C^{11}H^{12}O^3$), 4p.100 ; acide myristique libre, 0,3p.100, et apparemment une petite quantité du même acide à l'état d'éther ; des acides formique, acétique, butyrique, octoïque et monocarboxylique($C^{13}H^{18}O^3$) sous forme d'éthers.

La partie de l'essence désignée jusqu'ici sous le nom de *myristicol* est un mélange d'alcools dans lequel le terpinéol paraît dominer.

L'essence analysée provenait de noix muscades de Ceylan, de densité 0.869 à 15° et de pouvoir rotatoire + 38°4′ sur un décimètre. Ce chiffre est plus élevé que celui indiqué habituellement, mais cela tient à la qualité supérieure du produit soumis à la distillation.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Comptes rendus du VIe Congrès international de chimie appliquée (Rome, 1906). 7 volumes formant près de 6 000 pages, en vente à la librairie E. Lœscher, à Rome. Prix des sept volumes : 60 francs. Prix de chaque volume séparé : 12 francs. — La première partie du tome I comprend un rapport détaillé sur l'organisation du Congrès, quelques mots sur les travaux préparatoires, les assemblées générales dans lesquelles ont été lues les conférences plénières des professeurs Ramsay, Moissan, Frank, Witt, les réceptions données aux congressistes, la séance générale de clôture, les vœux des sections, le règlement du Congrès, les listes des Comités et des Commissions internationales, le bureau de présidence, avec les vice-présidents d'honneur, les délégués officiels, la liste des membres donateurs et bienfaiteurs et celle de tous les adhérents. Cette partie comprend aussi une table des matières par auteurs, qui sera très utile à cause de l'extension et du caractère de l'ouvrage. La seconde partie du tome I comprend les comptes rendus des sections I (chimie analytique, appareils et instruments de chimie) et II (chimie inorganique et industries qui s'y rapportent.

Le tome II comprend les comptes rendus des sections III-A (métal-

lurgie et mines) et III-B (explosifs). Comme supplément aux travaux de cette section, ont été publiés les rapports sur l'état et les conditions de l'industrie des explosifs dans les différentes nations, ainsi que les lois et règlements qui concernent leur fabrication et leur transport.

Dans le tome III, on trouve les comptes rendus des sections IV-A (industrie des produits organiques) et IV-B (substances colorantes et leurs applications) et V (industrie et chimie du sucre).

Le tome IV comprend les travaux des sections VI-A (industrie de la fécule, de l'amidon et dérivés), VI B (fermentations, surtout en rapport avec l'œnologie) et VII (chimie agricole).

Le tome V contient les comptes rendus des sections VIII-A-B (hygiène et chimie médicale et pharmaceutique) et VIII-C (bromatologie).

Le tome VI comprend les rapports des sections IX (photochimie, photographie), X (chimie physique, électrochimie) et XI (droit, économie politique et législation dans leurs relations avec l'industrie chimique).

Le tome VII comprend les rapports des trois Commissions internationales instituées dans les Congrès précédents, c'est-à-dire : 1° Commission internationale pour l'analyse des engrais artificiels et des matières fourragères; 2° Commission internationale d'analyse; 3° Commission internationale pour l'étude de la question de l'unification des méthodes d'analyses des denrées alimentaires. Nous croyons que cette partie des comptes rendus intéressera nos lecteurs, car jusqu'ici il était impossible de se procurer en librairie les rapports des travaux de ces Commissions internationales, dont les conclusions et les vœux restaient ignorés d'une grande partie des chimistes.

Les produits industriels des goudrons de houille et leurs applications, par V. de Vulitch, ancien directeur de distilleries de goudrons. 1 vol. de 168 pages (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris, 6e). Prix : 2 fr. 50. — La littérature concernant les goudrons de houille et leurs dérivés s'est beaucoup développée dans ces dernières années. Elle a dû se spécialiser, se diviser et se subdiviser, le sujet étant devenu trop vaste pour qu'il soit possible de tout embrasser à la fois.

Etant donnée l'extension chaque jour plus grande des industries de goudrons et l'importance de leurs produits dérivés, dont la vente est étendue et dont il n'est plus permis d'ignorer les qualités, on devait regretter l'absence d'un traité spécial des produits industriels et marchands, les seuls qui soient pratiquement intéressants.

L'auteur, praticien lui même, s'est appliqué, par un choix mûrement réfléchi et confirmé par l'expérience, à ne donner que les méthodes qui, en pratique, offrent pour l'industrie le plus de rapidité, tout en donnant les garanties nécessaires, ou qui sont généralement admises par les industriels. En dehors des distillateurs et des consommateurs de produits bruts, tels que : teinturiers, directeurs de créosotages, droguistes en gros, etc., auxquels ce livre s'adresse directement, les directeurs d'usines à gaz y trouveront des données neuves sur les goudrons.

Dans une série de tableaux, l'auteur a établi avec un grand soin, d'après des analyses souvent répétées et faites sur des produits de

choix, ayant cours sur le marché, le point d'ébullition et de fusion, les poids spécifiques des goudrons de diverses provenances, des sous-produits bruts et raffinés, ainsi qu'une bibliographie et une classification des diverses industries des goudrons.

Développement des progrès de la fabrication du malt pendant les quarante dernières années, par M. Eckenstein. 1 vol. de 211 pages (Librairie scientifique Hermann, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 5 francs. -- Dans cet intéressant ouvrage, l'auteur étudie les progrès réalisés dans la fabrication du malt. La partie technique occupe la plus grande partie du volume ; l'auteur suit la fabrication du malt en montrant les progrès effectués dans le trempage, la germination et le touraillage. C'est surtout au germoir que l'effort des techniciens s'est porté.

L'auteur a voulu être complet et ne pas négliger la partie scientifique. Aussi, dans une seconde partie, montre-t-il le rôle de la science dans les progrès qui ont été réalisés.

Ce volume, illustré par un grand nombre de dessins d'appareils, sera lu avec un vif intérêt par les chimistes s'occupant de ces questions.

Philosophie chimique de Fourcroy. — 1 vol. de 149 pages (A. Michalon, éditeur, 26, Rue Monsieur-le Prince, Paris). Prix : 2 fr. — Dans la *Philosophie chimique*, Fourcroy a voulu présenter un résumé de vérités fondamentales de la chimie. Il l'a fait en groupant une série de principes et de faits présentant un caractère de généralité. On trouvera grand plaisir à relire ceux-ci.

Chimica analytica mineral et organica, par Ferreira da Silva. Nous signalons à nos lecteurs la 3e édition de la chimie analytique quantitative de M. Ferreira da Silva présentée, comme les précédentes, d'une manière claire et concise.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté admettant le laboratoire de la station agronomique du Calvados et de la Manche à procéder aux analyses prévues par la loi sur les fraudes. — Par arrêté de M. le ministre de l'Agriculture du 3 février 1908, le laboratoire de la station agronomique du Calvados et de la Manche, à Caen, a été admis à procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements du Calvados et de la Manche.

Les dispositions contraires contenues dans l'arrêté du 18 février 1907 et dans celui du 11 octobre 1907, relativement au ressort attribué par les dits arrêtés aux laboratoires de Rennes et de Rouen, sont rapportées.

Prix proposés par la Société chimique de France *pouvant être distribués à l'Assemblée générale de la Pentecôte 1908. — Prix du Syndicat des huiles essentielles* (fondation Pillet) (*500 fr.*). — Etude des constituants principaux des huiles essentielles, au point de vue de leur dosage et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie (anéthol, menthol, eugénol, citral, eucalyptol, safrol, thymol, apiol, etc.).

Prix de la Pharmacie centrale de France (fondation Buchet) (*250 fr.*). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel.

Prix de la Chambre syndicale de la Parfumerie française (*médaille d'or de 250 fr. pour l'une ou l'autre des questions suivantes*). — 1° Augmentation, par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais, du rendement des plantes à essences, sans diminuer la qualité de celles-ci ;

2° Amélioration, au cours de la distillation, de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acétals, etc... soit, au contraire, en favorisant leur formation ;

3° Reconnaissance de la falsification des essences et des parfums ;

4° Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool en parfumerie.

Le Syndicat (13, rue d'Enghien) pourra mettre des essences à la disposition des concurrents.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques (*250 fr.*). — Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits nettement pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc.). (Secrétariat du Syndicat, 24, rue d'Aumale).

Prix de la Chambre syndicale des corps gras (*chacune des questions, 250 fr.*). — 1° Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abatage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus*, servant à la fabrication de l'oléo-margarine ;

2° Etude des procédés permettant, pendant la clarification des premiers jus, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles ci devenant, en peu de temps, des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale.

(Secrétariat du Syndicat, 40 rue du Louvre).

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines (*200 fr*). — Trouver un procédé pratique et rapide, basé sur une réaction chimique, pour reconnaître le degré de blutage d'une farine. (Cette question offre un intérêt spécial pour le contrôle des farines présentées à l'apurement des comptes d'admission temporaire).

(Secrétariat du Syndicat, à la Bourse de Commerce).

Prix de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris, en collaboration avec M. Houdard (*Valeur du prix pour la solution de l'une quelconque des questions, 500 fr.*). — 1° Rapport entre les différents extraits, c'est-à-dire extrait à 100°, extrait densimétrique, extrait dans le vide, l'extrait sec ayant prati-

quement une très grande importance dans les transactions et dans l'interprétation de l'analyse ;

2° Procédé nouveau pour le dosage de la glycérine dans les vins, et spécialement dans les vins sucrés ;

3° Recherche de l'acide tartrique ajouté aux vins ;

4° Méthode simple et générale pour découvrir les matières colorantes artificielles dans les vins.

(Secrétariat du Syndicat, 1, rue Le Regrattier).

Prix du Syndicat général des cuirs et peaux de France, 300 fr.). — Etude du mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre, dans le tannage à l'huile, à l'alun, au chrome, etc...

(Secrétariat du Syndicat, 10, rue de Lancry).

Conditions générales. — Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix, à la condition d'envoyer leurs mémoires au moins un mois avant l'Assemblée générale à M. Béhal, 4, avenue de l'Observatoire.

Les travaux seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siégera, avec voix délibérative, le donateur ou le président du Syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront, aux concurrents qui en feront la demande, les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux

Les récompenses accordées donneront droit au titre de Lauréat de la Société chimique de France.

Distinctions honorifiques. — Par décret du 4 février 1908, M. Cicile, membre du Syndicat des chimistes a été promu *Officier du Mérite agricole.*

A l'occasion du banquet du Syndicat des chimistes, MM. Quennessen, vice-président, Freyssinge, trésorier, et Padé, membre du Syndicat, ont été nommés *Officiers d'Académie.*

MM. Le Ray, secrétaire, et Coignard, membre du Conseil d'administration du Syndicat, ont été nommés *Chevaliers du Mérite agricole.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Examen microscopique des papiers,

Par M. Eug. Collin.

La consommation du papier a pris, surtout depuis le commencement du siècle dernier, une extension tellement considérable qu'il a fallu se préoccuper de trouver des succédanés aux substances qui avaient servi jusqu'alors à le préparer. Aux chiffons de lin et de chanvre, qui faisaient déjà la base de papiers arabes remontant à l'année 751, on a substitué d'abord l'alfa, dont on constate la présence dans les papiers datant du xe siècle et fabriqués en Syrie et en Palestine. En Chine, on utilisa l'écorce du mûrier à papier et la tige de bambou. L'insuffisance des chiffons en Europe entraîna, en 1801, la fabrication du papier de paille, dont la consommation ne cessa de s'accroître jusqu'en 1862, époque où s'implanta à peu près partout la fabrication du papier de bois, qui venait d'obtenir un succès éclatant à l'Exposition universelle de Londres.

Outre les chiffons de toile et de lin, la paille et la pâte de bois, on utilise encore d'autres matières premières pour la fabrication du papier. Nous citerons entre autres : l'alfa, la ramie, le jute, le phormium, les bractées et la tige de maïs, les fibres de baobab, de mitsumata. La préférence accordée à l'une ou à l'autre de ces matières varie selon les pays et selon la destination du papier qu'on veut obtenir ; mais celle qui est le plus universellement employée aujourd'hui est la pâte de bois, Ainsi, en 1905, indépendamment de celles qui sont préparées dans nos fabriques des Vosges et de l'Isère, la France a importé à elle seule 1.304.684 quintaux de pâtes de cellulose mécaniques et 922.857 quintaux de pâtes de cellulose chimiques représentant une valeur de 34.737.000 francs. En 1904, elle en avait importé pour 32.338.000 francs.

Si quelques-unes des matières premières utilisées dans la fabrication du papier, telles que les fibres de lin, de chanvre, de ramie et d'alfa, donnent des produits d'excellente qualité et d'une conservation indéfinie, il en est d'autres, surtout la pâte de bois mécanique, qui fournissent des papiers de qualité tout à fait inférieure, prompts à se détériorer et propres seulement à un usage banal.

Le développement immense pris par l'industrie du papier, la

concurrence qu'il a suscitée entre les différents producteurs et les fraudes parfois très préjudiciables qui en ont été la conséquence ont amené le gouvernement allemand à installer à Charlottenbourg un bureau royal d'analyses, où tout intéressé peut faire procéder officiellement à l'analyse complète des papiers destinés soit aux administrations, soit à l'usage des commerçants ou des consommateurs. Les services rendus par ce laboratoire, où plusieurs de nos grands fabricants ont eu parfois l'occasion de s'adresser, n'a pas peu contribué à la prospérité et au développement de l'industrie papetière en Allemagne.

Au bureau d'essai de Charlottenbourg, tous les papiers sont soumis à un examen microscopique rigoureux, qui comporte la recherche de la pâte de bois mécanique et la détermination des diverses fibres qui entrent dans la composition des papiers présentés à l'analyse.

Cet essai, auquel nos voisins attachent tant d'importance, ne paraît intéresser que très médiocrement nos fabricants de papier, dont beaucoup reçoivent leurs pâtes de l'étranger, et surtout les éditeurs d'ouvrages scientifiques, littéraires ou artistiques; aussi plus d'un d'entre eux s'est-il occasionné et a-t-il porté à ses clients un préjudice assez grave en négligeant de s'assurer de la qualité du papier destiné à l'impression d'ouvrages de grand prix qui, au bout de quelques années, étaient complètement piqués et détériorés. Plus d'une fois, dans les adjudications, on a constaté une contradiction absolue entre les cahiers des charges et les échantillons déposés à l'appui. Dans certains marchés où la pâte mécanique est exclue du cahier, les types annexés en étaient essentiellement composés : dans d'autres marchés, exigeant la fourniture de papier pur chiffon, le type annexé contenait en totalité ou en partie de la pâte de bois au bisulfite.

De tels faits se passent de commentaires et font ressortir non seulement l'utilité, mais la nécessité de l'examen microscopique, chaque fois qu'il s'agit d'une fourniture importante ou d'une livraison de papier destiné à un usage tout spécial, dont la durée doit être aussi longue que possible.

Cet essai, qui, au premier abord, paraît assez minutieux, peut être simplifié et mis à la portée de ceux qui sont un peu familiarisés avec l'emploi du microscope.

Il ne faut pas, naturellement, songer à examiner directement le papier ; cependant, on peut commencer par déchirer un fragment du papier à examiner et enlever, en certains points des bords de la déchirure, quelques menus fragments, qu'on dissocie avec deux aiguilles dans un peu d'eau sur une lame de verre. Ce sim-

ple essai est destiné à s'assurer si le papier renferme de la laine, qui se distingue toujours nettement des fibres végétales *par la présence d'écailles irrégulièrement polygonales, qui n'embrassent pas toute la largeur du poil.*

Si cet essai révèle l'absence de laine, on coupe le papier en menus fragments, qu'on fait bouillir dans une solution de potasse ou de soude à 2 p. 100, pendant un quart d'heure, en agitant le plus souvent possible. Si la liqueur alcaline prend une teinte jaune pois, il y a déjà lieu de soupçonner la présence de la pâte de bois mécanique dans le papier. Lorsque la désagrégation est suffisante, on verse le contenu du récipient dans un entonnoir en cuivre, fermé à sa partie inférieure par une toile métallique très serrée ; on lave à plusieurs reprises les particules solides qui restent sur la toile, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, puis on enlève, avec une carte de corne, ces particules, qu'on pile dans un mortier de verre, de façon à obtenir une bouillie homogène ; on prend une partie de cette bouillie et on la place dans un vase de Pétri contenant un peu d'eau distillée ; avec une aiguille terminée en forme de lancette, on fait des prises d'échantillon qu'on délaie dans une solution d'iode iodurée, préparée dans les proportions suivantes : eau distillée, 20 gr. ; iode, 1 gr.15 ; iodure de potassium, 2 gr. et glycérine, 1 gr.

L'action de cette solution sur les fibres les plus communément employées dans la préparation du papier permet de les classer en trois catégories :

1° *Celles qui se colorent en brun* : COTON, LIN, CHANVRE.

2° *Celles qui se colorent en jaune* : PATE DE BOIS MÉCANIQUE, JUTE.

3° *Celles qui restent incolores* : PATES AU BISULFITE (PATES DE BOIS, DE PAILLE ET D'ALFA).

Muni de ces premières indications, on peut aborder l'examen microscopique. Mais, pour y procéder utilement, il ne suffit pas de connaître les particularités qui caractérisent les fibres entières, ou telles qu'elles existent dans l'organe végétal qui les renferme, il faut encore avoir examiné plusieurs fois les transformations que ces fibres éprouvent sous l'influence des traitements et des manipulations que comporte la fabrication du papier ; aussi nous engageons vivement les fabricants ou ingénieurs qui voudraient se familiariser avec ce genre d'observations à se procurer une collection des diverses pâtes à papier, ce qui leur permettra d'observer leurs divers éléments anatomiques sous l'apparence qu'ils présentent dans les divers papiers. Cette collection peut être obtenue facilement au bureau royal de Charlotten-

bourg, revêtue d'un cachet officiel qui garantit son authenticité; on peut également se la procurer avec les mêmes garanties d'authenticité chez M. Kaindler, l'éditeur du *Moniteur de la Papeterie française*. A défaut de cette collection, il est indispensable d'avoir à sa disposition une série de dessins représentant aussi fidèlement que possible les diverses apparences que les principaux éléments anatomiques peuvent présenter dans les pâtes à papier et les papiers qui en dérivent.

Les pâtes à papier et les papiers peuvent être divisés en plusieurs catégories, caractérisées par les particularités suivantes :

1° *Les papiers préparés avec des poils végétaux*, comme le *papier de coton*, préparé avec le coton pur, avec des cotonnades ou cotonnes. Ces papiers ne renferment qu'une seule espèce de filaments, se présentant sous forme de longs rubans mesurant de 12 à 40 μ de largeur, légèrement rétrécis à leur extrémité, qui est obtuse ou arrondie. *Ces filaments, très longs, sont bordés d'une sorte de lisière semblable à un ourlet et sont très souvent tordus en spirale. Leur cuticule présente des stries obliques très fines qui s'entre-croisent.* Le coton est la base exclusive de certains papiers à filtrer.

2° *Les papiers préparés avec des fibres libériennes*, comme les papiers de lin, de chanvre, de ramie, de mûrier à papier, de mitsumata, de jute, de phormium, dans lesquels on ne retrouve que des fibres libériennes, très rarement accompagnées de quelques débris du parenchyme qui avoisinait les faisceaux.

Les *papiers de lin pur*, dont on peut trouver des types dans quelques papiers à cigarettes, sont exclusivement composés de fibres très souvent effilochées à leurs extrémités. Beaucoup de ces fibres sont profondément dissociées : elles peuvent toujours *être caractérisées par leurs nodosités assez régulières, les stries transversales qu'elles présentent de distance en distance et l'étroitesse de leur cavité, qui est parfois filiforme.*

Les *fibres de chanvre*, transformées en papier, offrent une telle analogie de caractères avec les fibres de lin, que quelques experts, très compétents dans l'examen des papiers, refusent de se prononcer catégoriquement sur la nature de certains papiers qui renferment ces deux fibres ou d'indiquer la proportion dans laquelle elles ont été mélangées; cependant, *dans beaucoup de fibres de chanvre, on observe des cannelures qui n'existent généralement pas dans le lin; leur cavité est aussi sensiblement plus large.*

Dans les beaux papiers de chiffons, préparés avec un mélange de toiles et de cotonnades, on retrouve généralement les deux

fibres, lin et chanvre, et les poils de coton avec les caractères que nous venons d'indiquer. Le papier timbré français peut être pris comme type de papier de chiffons.

Les *papiers de ramie* sont nettement caractérisés par *la dimension considérable, la variété des fibres, les cannelures qu'on observe sur celles qui n'ont pas été trop profondément dissociées. La cavité de ces fibres varie notablement.* Dans certains papiers de ramie, tels que ceux qui servent à préparer les billets de la Banque de France, les fibres ont été tellement désagrégées par une manipulation spéciale qu'elles sont méconnaissables; elles sont réduites en fibrilles qui s'entrelacent en tous sens; rarement on trouve dans ce lacis de grosses fibres assez peu dilacérées pour permettre de distinguer les cannelures caractéristiques.

Les *papiers de mûrier à papier sont caractérisés par la présence, autour des fibres, de la lame intercellulaire qui les sépare les unes des autres et qui, se détachant souvent en certains points, se pelotonne en spirale ou en forme de ressort à boudin,* ce qui donne à quelques-unes de ces fibres une apparence tout à fait caractéristique. C'est surtout dans les papiers d'origine asiatique qu'on peut retrouver cette matière première.

Les *papiers de jute* et les *papiers de phormium* sont des papiers très communs; les premiers sont caractérisés *par la largeur très variable du lumen des fibres, qui se rétrécit, devient filiforme, disparaît même en certains points et s'élargit brusquement en d'autres points*; les seconds sont caractérisés *par la présence de nombreux faisceaux fibreux non dissociés.*

Le *papier de mitsumata*, qui constitue le type du beau papier du Japon, est caractérisé *par le contour très irrégulier, la bizarrerie et la variété de forme que présentent les fibres à leur extrémité, qui est très bien conservée.*

3° *Les papiers de paille*, préparés avec les pailles de seigle, de blé, de riz. A cette catégorie se rattachent les papiers préparés avec l'alfa, les tiges de bambou, de canne à sucre et les bractées de maïs. Tous ces papiers sont *très nettement caractérisés par la variété de leurs éléments constituants*, parmi lesquels figurent en premier lieu : les *cellules épidermiques*, très reconnaissables à leur forme et surtout à leur contour sinueux ou dentelé en forme de scie; les *cellules parenchymateuses*, cylindriques, en forme de tonneau, à parois minces, très finement ponctuées; des *vaisseaux* affectant les formes ou les dimensions les plus variables (trachées, vaisseaux annelés, spiro-annelés, rayés, ponctués); des *cellules sclérenchymateuses* à parois plus ou moins épaisses. Tous ces éléments, qui ne se retrouvent jamais dans les papiers précé-

dents, sont accompagnés de fibres très variables quant à leur longueur et à l'épaisseur de leurs parois, qui sont toujours plus minces que dans les fibres de papiers de chiffons. Le papier d'alfa, si communément employé en Angleterre, *se distingue nettement par la présence de poils spéciaux très courts, recourbés en crochet, qui constituent un élément de détermination de premier ordre.*

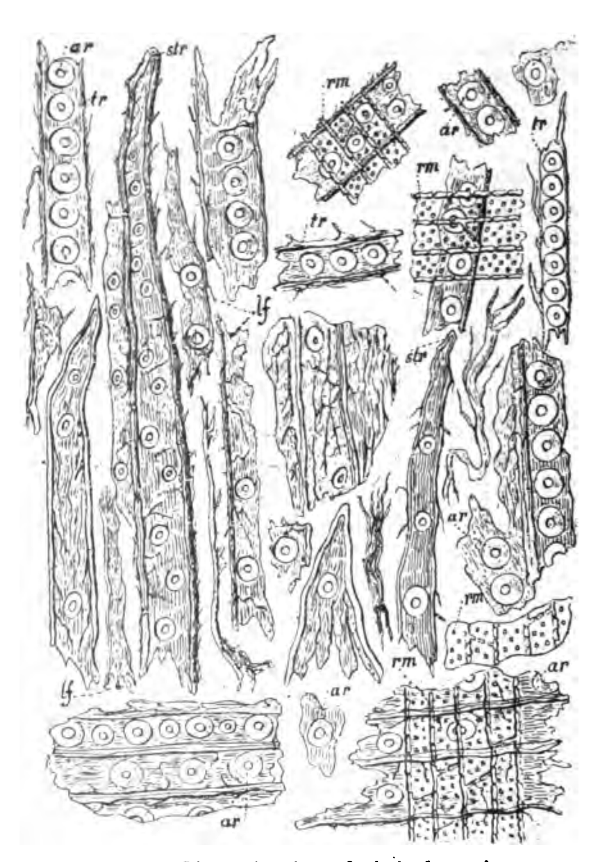


Fig. 1. — Pâte mécanique de bois de sapin.
ar, aréole; — *lf*, trachéide désagrégée; — *rm*, rayon médullaire; *str*, extrémité de trachéide; — *tr*, fragment de trachéide.

4° *Les pâtes* et *papiers de bois*, qui se distinguent très nettement des pâtes et papiers de chiffons et des pâtes de paille, présentent des caractères tout différents selon qu'ils ont été préparés avec des bois de conifères ou des bois feuillus, et selon que les pâtes ont été préparées mécaniquement ou chimiquement au moyen du bisulfite de soude.

Dans les pâtes mécaniques (fig. 1), qui sont obtenues par une forte trituration de la matière première, les éléments anatomiques, surtout les éléments fibreux, sont divisés en menus fragments, très irréguliers sur leurs bords, qui sont souvent profondément déchiquetés, ou garnis de fibrilles provenant des fibres voisines ; leurs extrémités sont plus ou moins effilochées ; les éléments fibreux sont le plus souvent isolés, mais parfois ils sont réunis en faisceaux recouverts par des débris de rayons médullaires.

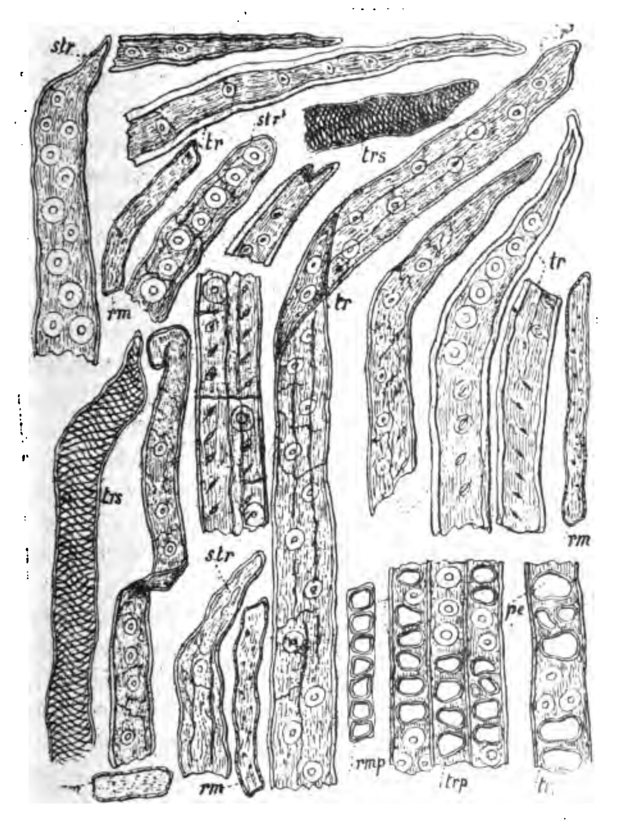


Fig. 2. — Pâte chimique de bois de conifères.

pe, pores de trachéides de bois de pin ; — *rm*, rayon médullaire du sapin ; — *rmp*, rayon médullaire du pin ; — *str*, extrémités des trachéides ; — *tr*, trachéides du sapin ; — *trp*, trachéides du pin ; — *trs*, trachéides striées et réticulées.

Les pâtes chimiques (fig. 2), au contraire, sont nettement caractérisées par la disjonction, la séparation presque constante, l'intégrité des éléments dont le contour est très net et très régu-

lier. Le plus grand nombre des éléments fibreux peuvent être retrouvés intacts et non déformés dans toute leur longueur.

Les pâtes de bois de conifères utilisées pour la fabrication du papier proviennent du sapin de Norvège, du sapin argenté, du pin d'Autriche et du mélèze. Les pâtes de bois feuillus sont fournis par le tremble, le peuplier blanc, le frêne, le hêtre.

Les pâtes de bois de conifères ne présentent que deux éléments : des *trachéides* et des *rayons médullaires*. Elles ne doivent pas contenir les différentes formes d'éléments vasculaires qui caractérisent le bois des dicotylédones.

Les trachéides qu'on retrouve dans les pâtes mécaniques et chimiques de conifères affectent des apparences variables. La plupart d'entre elles sont caractérisées par la présence d'aréoles arrondies, qui ne sont que la projection des pores qui établissent une communication entre les trachéides. Ces trachéides aréolées ont des parois plus ou moins épaisses : les unes sont effilées brusquement à leur extrémité supérieure ; d'autres sont obtuses ou arrondies. Les pores ne sont pas toujours arrondis, parfois ils sont elliptiques, très étroits. A côté de ces trachéides, on en voit quelques autres qui sont sillonnées par un double système de stries obliques très apparentes, formant une sorte de treillis qui s'étend d'un bout à l'autre de la trachéide. Les rayons médullaires se distinguent très nettement dans les pâtes mécaniques, parce qu'ils sont généralement groupés ; ils sont formés de cellules rectangulaires à parois faiblement épaissies et ponctuées ; ces caractères sont moins apparents dans les pâtes chimiques. Les pâtes des divers sapins ne peuvent être distinguées l'une de l'autre.

Les pâtes de pin sont caractérisées par la présence, sur certaines trachéides, de larges ouvertures très irrégulières, correspondant à leur communication avec les rayons médullaires.

Les figures 1 et 2 permettent de se rendre compte des différences qui caractérisent les pâtes de bois mécaniques et les pâtes chimiques.

Les pâtes préparées avec les bois blancs diffèrent très nettement de celles qui sont fournies par les bois de conifères, en ce qu'*elles ne contiennent jamais de fibres aérolées* et qu'*elles renferment toujours des vaisseaux ponctués*, *rayés*, *effilés ou arrondis à leurs extrémités*, *variant considérablement dans leur apparence et leur largeur*.

La recherche de la pâte mécanique jouant un rôle essentiel dans l'analyse des papiers, on complète généralement l'examen microscopique de ceux-ci par l'emploi de réactifs très sensibles,

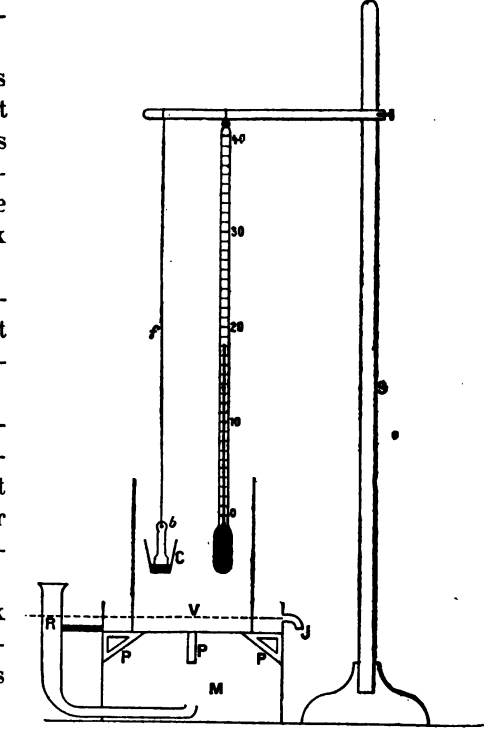
tels que le chlorhydrate de naphtylamine, le sulfate d'aniline et la phloroglucine.

Sur la détermination du pouvoir adhésif des colles et gélatines à l'aide du fusiomètre,

Par M. V. Cambon.

Il est intéressant de mesurer et de comparer entre eux les pouvoirs adhésifs des *colles* et *gélatines* commerciales. Nous avons imaginé, à cet effet, un appareil auquel nous avons donné le nom de *fusiomètre*.

Après une description rapide de cet appareil et une explication succincte de la méthode à suivre pour en faire usage, nous exposerons les résultats de quelques recherches, auxquelles nous nous sommes livré à l'aide de cet instrument, résultats qu'il nous semble intéressant de faire connaître autant aux fabricants qu'aux personnes qui achètent et consomment les colles et les gélatines.



Principe du fusiomètre. — Le fonctionnement de cet appareil repose sur les principes suivants :

Des poids égaux de colle ou de gélatine étant fondus dans une même quantité d'eau tiède, et la solution ainsi obtenue étant refroidie à la même température et prise en gelée,

1° La meilleure colle (ou gélatine) est celle dont la gelée présente le plus de fermeté ;

2° La gelée la plus ferme est celle qui est la plus éloignée de son point de fusion ;

3° La meilleure colle est celle dont la gelée présente le point de fusion le plus élevé; inversement la moins bonne est celle dont le point de fusion est le plus bas.

Description et fonctionnement. — Le fusiomètre se compose d'un godet tronconique en laiton, dans lequel on pose debout un bâtonnet de verre ; dans ce godet on verse le bouillon à essayer, qu'on laisse gélatiniser. La masse prise en gelée est suspendue par le bâtonnet à une potence, côte à côte avec un thermomètre. Les deux objets suspendus sont immergés dans un verre rempli d'eau froide, qu'on chauffe au bain-marie lentement. Lorsque la température du bain atteint celle de la fusion de la gelée, le godet se détache de la gelée qui le remplit (car celle-ci commence à fondre par sa surface extérieure en contact avec le laiton bon conducteur) et tombe brusquement au fond du verre. On lit aussitôt la température en degrés et dixièmes de degré. *Le chiffre lu mesure rigoureusement la qualité de la colle ou de la gélatine.*

Mode opératoire. — Précautions à prendre pour l'essai commercial. — Peser 5 gr. de l'échantillon concassés à la grosseur maxima d'un grain de maïs ; les verser dans un poudrier ; y verser ensuite 20 cc. (une pipette remplie jusqu'au trait) d'eau ordinaire, ce qui représente un bouillon à 20 p. 100 de colle ; boucher le poudrier ; laisser macérer et gonfler la colle jusqu'au lendemain.

Le lendemain, chauffer le poudrier au bain-marie (60 à 70°), sans le déboucher, mais en l'agitant de temps en temps, afin de rendre le bouillon *homogène* ; déboucher et verser de ce bouillon dans le godet muni de son bâtonnet *bien vertical* et le remplir sans qu'il mousse et sans qu'il déborde ; placer le godet dans le plateau métallique rond ; remplir d'eau froide de 14 à 17° ce plateau pour activer la gélatinisation ; l'y laisser au moins 15 à 20 minutes en repos, afin d'égaliser la température dans toute la masse.

Suspendre à la potence le bâtonnet figé dans le godet, et tout à côté le thermomètre, la boule du thermomètre étant au niveau du godet ; assujettir bien horizontalement la grille ronde au milieu de la gamelle, sa surface étant à 2 centimètres environ au-dessous du bord supérieur de la gamelle ; placer le verre sur la grille ; plonger dans le verre le godet et le thermomètre, leurs extrémités inférieures restant suspendues à 3 centimètres environ du fond du verre ; éviter que le godet et le thermomètre touchent les bords du verre ou se touchent entre eux ; remplir aux trois quarts le verre d'eau froide ; remplir la gamelle d'eau à 50° pour les essais de colle, à 60° pour les essais de gélatine ; cette

eau suffit pour élever la température de l'eau du verre d'abord assez vite, puis peu à peu plus lentement. *Lorsqu'on approche du point de fusion présumé, il faut que la température de l'eau dans le verre ne monte pas de plus d'un degré toutes les trois minutes.*

Observer attentivement l'opération.

A un moment donné, le godet se décolle visiblement de la gelée et, au bout de quelques secondes, tombe brusquement au fond du verre. Lire à ce moment précis le degré et les dixièmes de degré marqués par le thermomètre.

Cette température, qui est *le degré de la colle* ou *de la gélatine*, varie, des colles les plus médiocres aux gélatines les meilleures, entre 18° et 36°

On peut faire le même essai simultanément avec 2, 3, 4 godets contenant des échantillons différents.

Comparaison de la valeur des colles ou gélatines. — Supposons :

une gelée de colle A ayant fondu à 22° (t_0)
et une gelée de colle B — — à 20°5 (θ)

on fait un deuxième essai sur la colle A avec 25 p. 100 de colle et 75 p. 100 d'eau. A cet effet, on pèse 6gr.667 de cette colle A, qu'on laisse gonfler avec 20 cc. d'eau, et l'on fait l'essai au fusiomètre. Supposons que ce deuxième essai donne un point de fusion de 24°,2 (t_1), soit 22° + 2°,2. Nous en déduisons que la colle B à 25 p. 100 aurait donné un point de fusion de 22°,7 (20°,5 + 2°,2). L'expérience prouve que cette déduction est sensiblement exacte, c'est-à-dire que le point de fusion a augmenté aussi de 2°,2 pour une augmentation de 5 p. 100 de colle dans le bouillon. Une simple règle de trois donne la quantité de colle qu'il faudrait ajouter dans le bouillon de B pour que sa gelée fonde à 22°.

$$\frac{24,2 - 22}{22 - 20,5} = \frac{5}{x} \qquad \left(\frac{t_1 - t_0}{t_0 - \theta} = \frac{5}{x}\right)$$

$$x = \frac{(22 - 20.5) \times 5}{24,2 - 22} = 3,40 \qquad \left(x = \frac{t_0 - \theta}{t_1 - t_0} \times 5\right)$$

Il faudra ajouter au bouillon de B 3gr.40 de colle ; autrement dit, 20 kilogr. de la colle A équivalent à 23 kilogr. 400 de la colle B.

Tout marché de colle ou de gélatine devrait être fait en conformité de ces résultats.

Contrôle des bouillons en cours de fabrication. — Evaluer tout d'abord le pourcentage de colle contenue dans le bouillon soit à l'aide du *gélatinomètre*, soit avec notre dispositif spécial beau-

coup plus exact (*Fabrication des colles animales*, p. 52) ; étendre ensuite ce bouillon d'une quantité d'eau tiède calculée de façon à obtenir un nouveau bouillon de pourcentage de colle connu, capable de gélatiniser encore par refroidissement ; prendre le point de fusion de ce nouveau bouillon à l'aide du fusiomètre.

Pour chaque contrôle de fabrication, ramener au pourcentage de colle le bouillon à essayer, afin de les rendre comparables entre eux.

L'expérience démontre que les pourcentages les plus convenables de colle à prendre comme points de comparaison, sont :

4 à 5 p. 100 pour les bouillons de gélatines fines ;
10 p. 100 — — colles gélatines ;
15 p. 100 — — colles ordinaires.

Si l'on ne pouvait obtenir la prise en gelée des bouillons de colle à 15 p. 100 et au-dessous, il serait nécessaire de les concentrer partiellement avant de faire l'essai fusiométrique.

* * *

Antérieurement à nos travaux un ingénieur distingué, M. Carvallo, directeur de la manufacture d'allumettes de l'Etat, à Marseille, avait imaginé d'évaluer le pouvoir adhésif des colles, non par le point de fusion de leur gelée, mais par le point de gélatinisation de leur bouillon.

On pourrait croire que ces deux points, pour une même colle, sont à la même température ; il n'en est rien. Le point de gélatinisation (ou de coagulation) du bouillon est sensiblement et constamment inférieur au point de fusion de la gelée de ce même bouillon.

M. Carvallo a consigné ses travaux dans le *Mémorial des manufactures de l'État, 1898.*

Il nous paraît plus difficile de saisir le point de coagulation d'un bouillon que le point de fusion d'une gelée.

On affirme bien que, lorsqu'on plonge dans un bouillon de colle un thermomètre très sensible, la température s'abaisse sans arrêt jusqu'à un certain point où elle reste immobile pendant quelques instants ; cette immobilité correspond au moment précis où le bouillon se coagule.

Nous avons bien souvent tenté cet essai avec le plus grand soin et nous devons avouer n'avoir jamais pu saisir avec précision ce point d'arrêt dans l'abaissement de la température et par conséquent le degré thermométrique exact de ce point de coagulation, tandis que tout le monde peut constater que le point de

fusion trouvé à l'aide du *fusiomètre* s'obtient avec une rigueur parfaite, si l'essai est bien conduit.

Quoi qu'il en soit, la méthode d'analyse des colles de M. Carvallo et la nôtre peuvent être considérées comme identiques quant au principe.

Avec l'une comme avec l'autre, on peut construire la courbe des points de fusion (ou de coagulation) d'un bouillon dans lequel on fait varier le pourcentage d'eau par rapport à la colle.

Ainsi, si l'on prend des bouillons contenant 20 gr. de colle et successivement 60, 65, 70, 80, 85, 90, 100 gr. d'eau ; qu'on rapporte en abcisses les pourcentages successifs, et en ordonnées les points de fusion ; qu'on relie ensuite les divers points trouvés par une ligne continue, on obtient une courbe sensiblement parabolique.

Pour des colles de diverses qualités, ces courbes, quoique différentes, restent à peu près parallèles entre elles et ne diffèrent guère que par leur distance à l'axe des abcisses.

C'est là une propriété des plus intéressantes à laquelle nos recherches nous ont amené, à un moment où nous ne connaissions pas encore les travaux de M. Carvallo, lesquels l'avaient conduit aux mêmes résultats.

Une de nos premières expériences fut de contrôler à l'aide du *fusiomètre* les résultats qu'on obtient sur les colles et gélatines à l'aide d'une méthode d'essai qui a été pronée par quelques auteurs : il s'agit du pouvoir absorbant de l'eau par ces produits ; suivant ces auteurs, la qualité d'une colle ou d'une gélatine est fonction de la quantité d'eau que cette matière peut absorber par suite d'une immersion plus ou moins prolongée dans ce liquide.

Voici les résultats obtenus après une immersion de 15 heures à la température de 16 à 17° :

	Point de fusion à 20 p. 100 de la colle.	Parties d'eau absorbée par 1 gr. de matière
Colle médaille de Lyon	19°80	2gr.65
Colle de Givet	25°60	2gr.54
Colle gélat. allemande	30°30	4gr.
Colle gélat. d'Annonay feuille mince .	32°40	4gr.40
Colle gélat. d'Annonay feuille épaisse.	32°40	4gr.60
Gélatine allemande	34°30	6gr.08
Gélatine extra d'Annonay	36°10	5gr.22

On voit que les résultats de ces essais sont loin d'être concordants ; on peut même se rendre compte que deux essais de l'im-

mersion, opérés sur la même gélatine, pendant le même temps et à la même température, donnent des résultats différents, suivant l'épaisseur plus ou moins grande des plaques soumises à l'essai.

Le procédé d'essai comparatif des colles basé sur la quantité d'eau qu'elles peuvent absorber ne nous paraît donc pas suffisamment exact.

Nous nous sommes occupé ensuite de l'influence qu'exercent, sur le point de fusion des colles et des gélatines, certains produits chimiques qui sont fréquemment employés dans les fabriques, soit pour les clarifier, soit pour les blanchir, soit pour les préserver de la putréfaction.

1o *Eau oxygénée* :

Gelée de colle gélatine à 80 p. 100 d'eau (témoin)	29°80
La même avec 1 p. 100 d'eau oxygénée à 12 vol. dans le bouillon	29°80
Colle de givet, témoin	25°60
La même avec 1 p. 100 d'eau oxygénée . . .	24°40

2o *Chlorure de chaux* :

Gélatine d'Annonay	34°70
La même avec 1/2 p. 100 de chlorure de chaux.	34°00
Colle de Lyon	19°80
La même avec 1/2 p. 100 de chlorure de chaux .	19°30

3o *Acide acétique* :

Colle gélatine ordinaire, témoin	30°50
La même avec 1 p. 100 d'acide acétique dans le bouillon	30°50

4o *Acide azotique* :

Colle gélatine ordinaire	30°50
La même avec 0,75 p. 100 d'acide azotique . .	25°60

5o *Acide sulfurique* :

Colle gélatine, témoin	30°50
La même avec 1 p. 100 d'acide sulfurique. . .	28°30

6o *Acide oxalique* :

Colle gélatine	31°60
La même avec 1 p. 100 d'acide oxalique . . .	30°80

7o Le sel marin, le permanganate de potasse, l'acide sulfureux n'influent pas sur le point de fusion.

8o Il en est de même du carbonate de soude, qui toutefois communique au bouillon un trouble d'une notable opacité.

9° L'alun, comme on le sait, rend la gelée insoluble dans n'importe quelle quantité d'eau à chaud comme à froid.

10° Enfin l'action la plus délétère pour le pouvoir adhésif des colles est produit par les alcalis.

Colle de Lyon, témoin	19°80
La même avec 0,50 p. 100 de soude caustique. .	16°00
Colle gélatine ordinaire, témoin	30°50
La même avec 0.50 de soude caustique	25°20

Les quelques essais qui précèdent ont été exécutés dans le laboratoire et sous le contrôle obligeant de M. de Peinquélein, ingénieur E. C. P., que nous nous plaisons à remercier ici de son amical concours.

En les publiant, nous n'avons d'autre prétention que de montrer à quelles multiples et intéressantes recherches on est en mesure de se livrer à l'aide du *fusiomètre* sur les éléments encore incomplètement étudiés qui constituent la colle et la gélatine.

L'acide citrique dans les vins,

Par M. A. Hubert,
docteur ès sciences,
directeur du laboratoire œnologique et agricole de Béziers.

Les méthodes qui ont été indiquées pour déceler la présence de l'acide citrique dans les vins sont peu nombreuses ; on peut citer celles de Morpurgo, de Girard, de Nessler et de Barth ; mais elles sont compliquées et peu sûres.

La seule ayant un caractère bien spécial et d'un emploi aisé date de quelques années seulement et est devenue la méthode officielle. Elle est due à M. Denigès, et nous allons la décrire rapidement.

10 cc. de vin sont agités avec 1 à 2 gr. de bioxyde de plomb et additionnés de 2 cc. du réactif suivant :

Oxyde mercurique	5 gr.
Acide sulfurique concentré	20 cc.
Eau	100 cc.

On filtre ; 5 cc. du filtratum, qui doit être incolore et limpide, sont additionnés d'une goutte d'une solution de permanganate de potassium à 1 p. 100, puis chauffés à l'ébullition ; après décoloration, on en ajoute une autre goutte, et ainsi de suite jusqu'à 10 gouttes. La présence de l'acide citrique est accusée par un précipité blanc, encore sensible pour un décigramme d'acide

citrique par litre ; à partir de 4 décigrammes, le précipité est floconneux.

Cette méthode est évidemment la plus intéressante, mais elle est à peine plus sûre que les autres, à moins d'admettre que beaucoup de vins renferment naturellement de l'acide citrique.

Il y a quelques années déjà, dès l'apparition de la méthode Dénigès, je la fis appliquer à tous les vins qu'on me soumettait; au bout de quelque temps, les chimistes de mon laboratoire déclarèrent qu'il était tout à fait inutile de continuer cette recherche, car on retrouvait de l'acide citrique dans des vins qui certainement n'en avaient jamais reçu la moindre addition.

On continua toutefois ce travail jusqu'au jour où la réaction se trouva franchement positive dans des vins faits par moi.

Plusieurs œnologues ont mentionné la présence de l'acide citrique dans les vins naturels, mais, jusqu'à ce moment, j'étais plutôt sceptique, et j'attribuais à un défaut de la réaction de Dénigès les cas où elle s'était montrée positive.

Cependant il y a deux ans, j'eus l'occasion d'étudier un procédé dû au chimiste allemand M. Mœslinger et perfectionné par M. Schindler, procédé qui repose sur la caractérisation du citrate de chaux par l'examen microscopique de ses cristaux tout à fait différents de ceux du tartrate de chaux.

10 cc. de vin sont introduits dans un tube à essais avec 1 à 2 cc. d'acide acétique cristallisable et un peu d'acétate de plomb ; on chauffe à l'ébullition, et l'on filtre bouillant; le filtratum est refroidi en plongeant le tube dans l'eau ; il devient laiteux si le vin contient de l'acide citrique; il peut se précipiter aussi du tartrate de plomb, mais celui-ci ne se redissout plus en chauffant.

Cette réaction paraît peu certaine : aussi les auteurs eux-mêmes ont indiqué de transformer les citrate et tartrate de plomb en citrate et tartrate de chaux, qu'on examine au microscope. Le premier forme des cristaux caractéristiques en forme de pierre à aiguiser.

Je n'ai pu obtenir que très rarement ces cristaux en pierre à aiguiser, même en opérant sur des vins fortement citriqués (à 1 gr par litre et plus). Des solutions d'acide citrique pur elles-mêmes m'ont donné très exceptionnellement cette cristallisation spéciale du citrate de chaux.

J'ai essayé ensuite des cristallisations fractionnées dans des vins citriqués et non citriqués, additionnés de chlorure de calcium, auxquels j'ajoutais chaque jour quelques gouttes d'alcool fort après séparation des cristaux formés, et en faisant parfois

intervenir la chaleur ou encore en neutralisant partiellement au moyen de quelques gouttes d'ammoniaque. Chaque cristallisation était examinée séparément, d'abord au microscope, puis, après dissolution, au moyen de la méthode Dénigès. Deux fois seulement j'ai pu apercevoir les cristaux en pierre à aiguiser ; mais je n'ai jamais pu les reproduire, même en me plaçant dans des conditions absolument identiques. Comme certaines cristallisations donnaient la réaction de Dénigès, j'avais conclu que l'acide citrique devait être un des éléments constitutifs des vins : mais des préoccupations diverses m'avaient empêché de pousser plus loin ces recherches, au sujet desquelles j'aurais désiré avoir l'avis de quelques-uns de mes collègues.

Aussi, j'ai été très heureux de recevoir dernièrement d'une personne amie la relation de travaux exécutés par M. Astruc, directeur de la station œnologique du Gard, qui prouvaient que la réaction de Dénigès avait été négative avec plusieurs vins citriqués à la vendange et, par contre, positive avec des vins n'ayant jamais reçu la moindre trace de cet acide.

Le premier fait avait déjà été mentionné par M. Sémichon, qui avait remarqué la rapide décomposition de l'acide citrique dans la plupart des vins sous l'influence des bactéries ; mais le second, infiniment plus intéressant, confirmait mes essais et prouvait que l'acide citrique est bien un des éléments constitutifs du vin.

Il m'a paru utile de signaler ces faits, dont feront leur profit les œnologues que la question préoccupe.

Dosage de la potasse dans les terres,

Par M. L. Ronnet,
chimiste au Laboratoire départemental de la Marne.

Tous les chimistes qui s'occupent d'analyses agricoles savent combien il est fastidieux d'appliquer à la lettre le dosage de la potasse dans les terres, tel que le décrit l'instruction publiée par le Comité consultatif des stations agronomiques. En outre des causes d'erreurs multiples que présentent les nombreuses séparations à effectuer, le lavage de précipités gélatineux dont il y a toujours lieu de suspecter le pouvoir d'adhérence pour les alcalis, ce procédé est très long et très coûteux.

Aussi serait-il désirable de posséder un mode opératoire exact, plus simple et partant plus rapide.

La méthode que j'emploie m'a donné quelques résultats encourageants ; aussi serais-je désireux de la voir essayer par mes confrères sur différentes catégories de sols.

Elle est basée sur la réaction si souvent employée en chimie analytique de l'acide oxalique sur les nitrates.

Au Congrès de 1897, M. Cottrait avait préconisé l'attaque de la terre par l'acide oxalique, mais ce procédé ne pouvait donner des nombres concordants avec le procédé d'attaque recommandé par l'instruction officielle, qui consiste, on le sait, en une chauffe de 5 heures au bain de sable en présence de l'acide nitrique.

Dans la discussion de ce rapport, M. Quantin avait émis l'idée de traiter par l'acide oxalique la solution nitrique résultant de l'attaque officielle. Depuis cette époque, la question n'a pas dû être étudiée, car je n'ai vu nulle part d'indications relatives à la mise en pratique de cette idée.

Le traitement de la solution nitrique par l'acide oxalique n'est pas commode, surtout avec les terres très calcaires; il se forme une mousse abondante, qui déborde de tous les récipients.

Voici comment j'opère :

25 gr. de terre sont traités, dans une capsule de porcelaine à fond plat de 11 centimètres de diamètre, par l'acide nitrique jusqu'à cessation d'effervescence; on ajoute 25 cc. d'acide en excès et l'on chauffe pendant 5 heures au bain de sable, comme l'indique la méthode officielle. Au bout de ce temps, on ajoute quelques gouttes d'une solution saturée d'azotate de baryum et un peu d'eau, afin de précipiter les sulfates ; on mélange, puis on évapore à siccité ; on calcine au moufle au rouge naissant jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses; les nitrates de fer et d'alumine se décomposent complètement ; ceux de calcium et de magnésium partiellement.

On reprend alors par l'eau et 10 à 20 gr. d'acide oxalique, suivant la richesse du sol en calcaire; on chauffe au bain de sable la capsule, recouverte d'un entonnoir; puis, après avoir enlevé celui-ci, on sèche, et l'on porte dans le moufle au rouge sombre jusqu'à disparition complète de l'acide oxalique ; on insolubilise ainsi la chaux, la magnésie et la baryte mise en excès lors de la précipitation de l'acide sulfurique.

Le résidu de cette opération est pulvérisé dans la capsule même, puis introduit dans un ballon de 250 cc. en s'aidant du jet d'une pissette d'eau chaude; on laisse en contact jusqu'au lendemain, en agitant de temps à autre; on complète 250 cc.; on ajoute 10 cc. d'eau, afin de tenir compte du volume occupé par la matière insoluble, on agite et l'on filtre.

200 cc. du filtratum, représentant 20 gr. de terre, sont placés dans un ballon et concentrés à 20 cc. environ; on transvase dans une capsule de porcelaine de 8 centimètres de diamètre ; on éva-

pore à siccité, et l'on traite encore une fois par quelques gr. d'acide oxalique ; après calcination, on reprend par de petites quantités d'eau bouillante.

La liqueur filtrée est reçue dans une capsule tarée de 7 centimètres ; on acidifie par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, suivant qu'on se sert de la méthode au platine ou de celle à l'acide perchlorique ; on évapore à siccité ; on reprend par le chlorure de platine ou l'acide perchlorique, et l'on termine comme dans tous les dosages de potasse.

Si l'on pèse le platine réduit (méthode Corenvinder et Contamine), le *modus-operandi* peut être simplifié ; on ajoute directement le chlorure de platine dans le résidu d'évaporation des 200 cc. de filtratum prélevés précédemment et acidifiés par l'acide chlorhydrique. Le dosage est ainsi effectué très rapidement.

Recherche de la viande de cheval dans les saucissons, saucisses, cervelas, etc.,

Par M. Telle,
Sous-directeur du Laboratoire municipal de Reims.

La recherche chimique de la viande de cheval repose sur la mise en évidence du glycogène, matière amylacée particulière qui caractérise la viande des solipèdes, alors que les muscles des autres mammifères n'en renferment qu'à l'état de traces.

On utilise la réaction de Brauntigam et Edelmanns, (production d'une coloration rouge brun avec l'iode), et l'on effectue généralement cette réaction sur un bouillon très concentré provenant du traitement de la viande par divers procédés.

Or ce bouillon renferme la totalité des albuminoïdes solubles dans l'eau et non coagulables par la chaleur, albuminoïdes qui forment avec l'iode des stries d'un précipité rouge-brun, qui peuvent être facilement confondues avec la réaction du glycogène

Il est donc nécessaire d'opérer sur un liquide privé d'albuminoïdes, et, pour cette séparation, c'est le réactif phospho-tungstique qui nous a le mieux réussi.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté :

25 gr. de saucisson, débarrassé de son enveloppe et des grains de poivre et finement haché, sont introduits dans un ballon de 500 cc., muni d'un bouchon traversé par un tube de 50 à 60 centimètres de longueur, formant réfrigérant, et mis à digérer pendant une heure à une douce ébullition, avec 200 cc. d'eau acidulée par 0gr.50 d'acide citrique ; on pourrait remplacer cette

opération par un chauffage, à l'autoclave, à 120° pendant 40 minutes.

Le liquide de digestion est filtré bouillant ou passé sur une toile métallique si la filtration est difficile, et le filtratum encore chaud est additionné de 20 à 30 cc. de réactif phospho-tungstique (DENIGÈS, 1903, page 833); on filtre de suite. Le liquide filtré est légèrement opalescent dans le cas de la présence du glycogène ; on l'additionne d'une solution de carbonate de soude jusqu'à légère alcalinité. puis on ramène une faible réaction acide par quelques gouttes d'acide acétique ; on évapore au bain-marie jusqu'à réduction à 10 cc. ; on laisse refroidir ; on décante le liquide dans un tube à essais, afin de séparer les sels qui ont pu cristalliser. et l'on ajoute à ce liquide, goutte à goutte, au fur et à mesure qu'il est absorbé, de l'iode en solution déci-normale (12gr.70 d'iode et 16 gr. d'iodure de potassium par litre).

Voici les résultats qu'on peut obtenir :

Dans le cas de la viande de cheval, une coloration rouge-brun intense, légèrement violacée.

Avec la viande de bœuf pure, la couleur du liquide se fonce et prend une très légère teinte brune.

Avec la viande de porc pure, on n'observe aucune autre coloration que celle due au léger excès d'iode.

En aucun cas, on n'a de coagulum brun capable de rendre la réaction indécise.

Il va sans dire que la présence de l'amidon, même à la dose de 1. p. 100, masque complètement la réaction du glycogène.

Dosage rapide de l'amidon dans les saucissons, saucisses, cervelas et autres produits de la charcuterie,

Par M. TELLE,

Sous-directeur du Laboratoire municipal de Reims.

Le dosage de la matière amylacée, par saccharification, est une méthode qui laisse beaucoup à désirer au point de vue de la rapidité ; d'autre part, il est d'une application fort difficile aux produits de la charcuterie, par suite de la nécessité de la séparation des albuminoïdes d'une quantité relativement faible de glucose produit par l'hydrolyse. Ainsi en appliquant le procédé du Laboratoire municipal de Paris à des saucissons renfermant 2 p. 100 de fécule, on obtient une solution de glucose à 1 gr. par litre, dont le titrage par la liqueur de Fehling est impraticable par suite des réductions verdâtres qui se produisent dans les liqueurs.

L'addition de la fécule dans les saucissons ayant été autorisée à un certain moment dans la ville de Reims, jusqu'à la limite de 20 gr. par kilogramme, nous avons recherché un procédé donnant des garanties suffisantes, au point de vue de la sensibilité, et permettant d'exercer rapidement notre contrôle sur ces produits.

Nous nous sommes inspiré du dosage polarimétrique de l'amidon par la méthode de Baudry, que nous avons modifiée de manière à l'adapter à la circonstance.

On pèse 5gr.57 (1) de saucisson débarrassé de l'enveloppe et finement haché, mais qu'il n'est pas nécessaire de dégraisser à l'éther ; on introduit la prise d'essai dans une fiole à fond plat de 250 cc. avec 100 cc. d'eau acidulée par 0gr.50 d'acide citrique (qui a l'avantage de ne pas durcir la viande) ; on fait bouillir doucement pendant une heure, le ballon étant adapté à un réfrigérant à reflux ou plus simplement portant un bouchon traversé d'un tube vertical de 50 à 60 centimètres de longueur. Au bout de ce temps, l'amidon est complètement solubilisé ; on obtient encore plus facilement le même résultat par un chauffage de 40 minutes à 120° à l'autoclave. Le liquide de digestion est refroidi, puis transvasé dans un ballon jaugé de 200 cc. à l'aide d'un entonnoir supportant un carré de toile métallique formant passoire, destiné à retenir les débris de viande et de graisse solidifiée, qu'on lave à trois ou quatre reprises, à l'eau chaude, dans le ballon ; les eaux de lavage sont refroidies et passées de la même façon.

On a ainsi un liquide dont il s'agit de séparer les albuminoïdes, dont le pouvoir rotatoire fortement lévogyre viendrait diminuer la rotation dextrogyre de l'amidon soluble ; de tous les réactifs précipitants que nous avons essayés, celui qui donne les meilleurs résultats est l'acide phospho-tungstique ; on ajoute 10 à 15 cc. de réactif phospho-tungstique (formule Moreigne, Denigès, 1903, page 833) ; on complète 200 cc., et l'on filtre. Le liquide très limpide obtenu est examiné au saccharimètre sous une longueur de 40 centimètres ; la déviation en degrés saccharimétriques observée donne directement le pourcentage d'amidon ou de fécule ; on pourrait évidemment examiner au tube de 20 centimètres, en multipliant le résultat par 2. Ce procédé est rapide et fort sensible puisque 1 degré saccharimétrique représente 1 p. 100 d'amidon. Une légère correction doit lui être apportée ; si l'on effectue, comme il est dit plus haut, la filtration et la lec-

(1) Pour $\alpha_D = + 194°8$ d'après Sidersky.

ture aussitôt après l'addition d'acide phospho-tungstique, on devra ajouter 0°4 pour compenser une légère déviation à gauche observée avec des viandes de porc, de bœuf et de cheval exemptes d'amidon, ce qui, entre parenthèses, indique, pour cette dernière à l'état frais, une proportion de glycogène inférieure à 1 p. 100. Après 12 heures de repos, la précipitation des albuminoïdes étant complète, il n'y aurait plus lieu de faire cette correction.

Pour 10 et 20 p. 100 de fécule sèche, ajoutée à du hachis de viande de porc, nous avons trouvé, à 1/10 de degrés près, 9,7 et 19,3 p. 100 en moyenne. Ce résultat, quoique un peu faible, est satisfaisant si l'on fait la part de la siccité et de la pureté relatives de la fécule employée dans nos essais et de la solubilisation peut-être imparfaite du grain d'amidon, certains auteurs admettant, en effet, qu'il possède une enveloppe insoluble et même insaccharifiable. Un même poids de fécule, non mélangée de viande de porc, nous a d'ailleurs donné le même résultat.

N.-B. — Pour avoir une précipitation complète des albuminoïdes, il est nécessaire d'employer un réactif franchement acidulé par HCl; aussi, si le précipité ne se séparait pas sous la forme de coagulum très net, il faudrait ajouter au liquide quelques gouttes d'HCl.

Réaction très simple permettant de distinguer le lait cuit du lait cru,

Par M. Louis Gaucher.

J'ai cherché un colorant permettant de distinguer le lait bouilli du lait cru, sans le concours de l'eau oxygénée, qu'on n'a pas toujours sous la main, surtout dans les cliniques infantiles, où il peut être utile de s'assurer que les fournisseurs de lait ne lui ont fait subir au préalable aucune ébullition.

Je me suis arrêté à l'hématéine, qui donne, comme on va voir, des résultats très nets. On fait une solution à 1 p. 100 de ce colorant (0 gr. 20 d'hématéine pour 20 cc d'eau distillée) ; on en verse 20 gouttes dans 20 cc. de lait cru et autant dans 20 cc. de lait bouilli (lait simplement monté, phénomène qui se produit vers 97°) ; on agite. Le lait bouilli se décolore en quelques secondes, tandis que le lait cru reste coloré en rose.

La réaction du lait cuit peut être obtenue de la même façon longtemps après que l'ébullition a eu lieu, vingt-quatre heures après par exemple, ce qui est important dans la pratique. Par contre, la coloration du lait cru se conserve pendant vingt-

quatre heures et plus, jusqu'à ce que le développement microbien ait détruit la matière colorante.

La décoloration amenée par le lait chauffé à l'air libre est plus ou moins rapide suivant la température à laquelle il a été porté. Avec du lait porté pendant un quart d'heure à 70° (lait pasteurisé), la couleur pâlit d'abord très sensiblement, pour disparaître ensuite au bout d'une dizaine de minutes, mais, à partir de 80°, la décoloration est à peu près immédiate.

Si, au lieu d'employer du lait chauffé à l'air libre, on emploie du lait porté à 100° en vase clos pendant une demi-heure, la coloration persiste alors, mais elle pâlit sensiblement. Elle persiste également avec du lait stérilisé à 110°, quoique tournant souvent alors au jaune café au lait.

Je n'ai pas encore pu m'expliquer d'une façon satisfaisante cette curieuse réaction de l'hématéine, ni les particularités que je viens de signaler ; mais j'espère pouvoir, un peu plus tard, en donner l'explication.

Les résultats qui précèdent ont été obtenus avec de l'hématéine pure de Grübler. Je me suis assuré qu'on pouvait les obtenir aussi avec des produits d'autres provenances.

Ce colorant s'altérant facilement au contact de l'air, il est important de n'employer que des solutions fraîchement préparées, si l'on veut conserver à la réaction toute sa netteté.

Critique de la méthode de dosage de l'acidité urinaire de M. Joulie,

Par M. Repiton.

Nous avions, dans le numéro de mars 1907 des *Annales de chimie analytique*, publié, sous le titre ci-dessus, une critique des méthodes uroxymétriques de M. Joulie.

Tout récemment, on nous fait connaître une réponse de M. Joulie, publiée dans le numéro d'août 1907 de *Clinique et laboratoire*, organe du laboratoire Joulie (Maloine, éditeur, Paris),

Voici ce que dit M. Joulie :

« Au point de vue chimique, cette critique porte sur deux « points :

« 1° Le dosage de l'acidité urinaire par diaphanométrie, au « moyen du sucrate de chaux, n'est pas chimiquement compa- « rable au répérage de la liqueur titrante au moyen de l'acide « sulfurique titré et du virage de la phénolphtaléine et du tour- « nesol ;

« 2° La présence, dans les urines, du chlorure de sodium et

« des sels ammoniacaux, qui ont la propriété de dissoudre le
« phosphate de chaux, dans une certaine mesure, variable naturellement, suivant leur proportion, apporte une seconde cause
« d'erreurs.
« *Cela est parfaitement vrai au point de vue chimique pur.*
« Mais, en toute chose, il faut considérer le but à atteindre. »

Et M. Joulie ajoute, quelques lignes plus loin :

...« Telle est la raison supérieure, *beaucoup plus philosophique*
« *et médicale que chimique*, de la technique que j'ai adoptée et
« que les chimistes me reprochent comme une hérésie. »

Or, nous sommes précisément d'avis que si, selon les besoins des expérimentations, la chimie peut servir d'instrument à des recherches biologiques, médicales, cliniques, elle doit toujours rester un instrument exact ; en un mot, on doit chercher à n'utiliser que des procédés aussi scientifiques que possible.

Il n'y a pas, à proprement parler, de chimie clinique, de chimie médicale, de chimie biologique, il y a la science chimique, aussi rigoureuse que précise, appliquée à ces diverses expérimentations : médicales, cliniques, biologiques.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Détermination rapide de l'arsenic dans les eaux minérales. — M. SIMONOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1907). — La méthode que propose M. Simonot est basée sur le procédé de destruction des matières organiques de M. Denigès (1) et sur le traitement du résidu par une solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux, formule de M. Bougault (2).

Essai qualitatif. — Pour l'essai qualitatif, on procède de la manière suivante : on prend 200 cc. d'eau dans une capsule de 250 cc. ; on ajoute 5 cc. d'AzO^3H exempt d'arsenic ; on recouvre d'un entonnoir renversé, comme le recommande M. Denigès ; on évapore jusqu'à concentration à 10 cc. ; on retire du feu ; on soulève l'entonnoir ; on ajoute rapidement 5 cc. d'AzO^3H ; on chauffe de nouveau et l'on évapore jusqu'à siccité, en ayant soin de diminuer le feu lorsqu'on arrive près de la fin de l'évaporation.

Après évaporation complète et refroidissement de la capsule, on ajoute goutte à goutte sur le résidu 1 cc. de SO^4H^2 pur et exempt d'arsenic, puis 5 cc. d'une solution à 5 p. 100 de sulfate

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1905*, p. 241.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 382.

d'ammoniaque ; on chauffe après avoir recouvert la capsule avec l'entonnoir ; lorsqu'apparaissent des fumées blanches, on retire du feu, et on laisse refroidir ; on traite le résidu par 10 cc. environ d'eau distillée afin de le dissoudre ; on prend 1 cc. de la solution, qu'on additionne de 1 cc. de réactif Bougault ; on place le tube dans un bain-marie d'eau bouillante pendant vingt minutes ; au bout de ce temps, si l'eau contenait de l'arsenic, la solution est devenue trouble ou opalescente ; on apprécie approximativement la dose de l'arsenic d'après l'intensité du trouble ou de l'opalescence.

Dosage. — Pour doser l'arsenic, on prépare plusieurs solutions étalons renfermant des quantités d'arsenic croissantes, mais comparables à celle qu'on soupçonne contenue dans l'eau minérale, et l'on additionne ces solutions d'un poids de bicarbonate de soude à peu près égal au poids des sels que contient l'eau.

On prend alors 50, 100 ou 200 cc. d'eau, selon sa teneur présumée en arsenic, et l'on en fait la destruction selon le mode opératoire ci-dessus indiqué. Lorsque la destruction de l'eau et des solutions étalons est terminée, on réduit les liquides résiduels à un volume de 5 à 10 cc., selon la richesse de l'eau en arsenic ; on filtre les solutions et on les centrifuge ; on prélève, de chacun des filtratum, 1 cc., qu'on additionne de 1 cc. de réactif Bougault, et les tubes dans lesquels on a fait ces mélanges sont maintenus pendant vingt minutes dans un bain-marie d'eau bouillante ; lorsque les vingt minutes sont écoulées, un simple examen permet de voir à quel étalon, et, par conséquent, à quelle teneur en arsenic correspond le trouble du liquide correspondant à l'eau minérale. Si deux tubes présentent un trouble égal, la conclusion est simple ; si le trouble est intermédiaire entre celui de deux tubes étalons, on adopte, comme teneur en arsenic, un chiffre compris entre la teneur des deux étalons.

Présence et dosage du lithium dans les substances alimentaires. — MM. GÉRARD et MEURIN (*Bulletin de la Soc. chimique* du 20 février 1908, p. 184). — Le lithium existe à l'état de traces dans les substances végétales. Pour le doser, les auteurs opèrent de la manière suivante : on incinère le produit, soit directement, soit après avoir détruit les matières organiques par Cl naissant ; on traite les cendres par HCl dilué ; la solution filtrée est additionnée d'AzH^3, de manière à ne conserver qu'une légère acidité, puis d'acétate d'ammoniaque et de perchlorure de fer ; on fait bouillir ; la liqueur filtrée est additionnée d'AzH^3 et d'oxalate d'ammoniaque, afin de séparer les métaux alcalino-terreux ; on fait bouillir et l'on filtre ; le filtratum est évaporé à siccité, et le résidu est calciné jusqu'à disparition des sels ammoniacaux ; on reprend par l'eau ; on acidule avec quelques gouttes d'HCl ; on ajoute de l'acétate neutre de plomb et un peu d'alcool ;

on filtre ; on élimine le plomb par H^2S, et l'on évapore à siccité la liqueur filtrée ; on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther absolument anhydres. La solution éthéro-alcoolique contient le lithium à l'état de chlorure.

Le dosage a été eflectué sur cette solution par la méthode d'analyse spectrale de Doumer, qui consiste à étendre la solution jusqu'à cessation de réaction spectrale. On opère par comparaison avec une solution dite *limite* de LiCl.

MM. Gérard et Meurin ont ainsi dosé le lithium dans un grand nombre de matières alimentaires. Parmi les aliments végétaux, la pomme de terre et le topinambour sont les plus riches (1 milligr.09 à 1milligr.80 par kgr.). Parmi les denrées d'origine animale, les huîtres renferment 1milligr.20 par kgr. de mollusques sans coquilles. La viande de bœuf en contient 10 fois moins.

Dosage du sulfure de carbone dans les benzols. — M. J. BAY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 janvier 1908). — Le sulfure de carbone existe en petite quantité dans les benzols retirés du goudron de houille ; on l'y décèle facilement par la réaction de Liebermann et Seyewetz, qui consiste à le précipiter par la phénylhydrazine. Il se forme un précipité blanc cristallisé

$$CS^2(C^6H^5 - AzH - AzH^2)^2$$

L'auteur a cherché si cette réaction était quantitative.

Le corps obtenu est instable en solution, mais il est suffisamment stable à l'état sec et pendant 24 heures pour qu'on puisse effectuer un dosage. La précipitation est complète en 2 ou 3 heures ; on filtre sur un filtre équilibré, et on lave avec du benzène, puis on sèche dans le vide sec. Les résultats ainsi obtenus sont d'une exactitude très suffisante.

Examen polarimétrique des vins rouges ; dosage des sucres réducteurs qu'ils peuvent renfermer. — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 janvier 1908). — *Examen polarimétrique.* — Pour pratiquer l'examen polarimétrique d'un vin rouge, on en prend 60cc., qu'on additionne de 30cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate mercurique ; on mélange ; on laisse au repos pendant deux heures, et l'on filtre ; le filtratum est examiné au polarimètre Laurent dans le tube de 20 centimètres.

Dosage des sucres réducteurs. — Pour doser les sucres réducteurs, on dissout par trituration dans un mortier 4 gr. d'acétate mercurique dans 100cc. de vin ; on filtre ; on additionne le filtratum d'un excès de poudre de zinc ; on agite et l'on filtre de nouveau ; on précipite ainsi le mercure dissous dans le liquide, et l'on neutralise la liqueur.

D'autre part, on introduit, dans un flacon d'Erlenmeyer de 150 cc., 5 cc. de liqueur cupropotassique (formule de Pasteur) titrée à 0 gr. 005 de glucose par cc. ; on ajoute 5 cc. de lessive de potasse et 50 cc. d'eau distillée ; on porte à l'ébullition, et l'on fait tomber dans la liqueur bouillante, par petites portions, le vin décoloré et déféqué jusqu'à apparition d'oxydule rouge de cuivre et décoloration de la liqueur bleue.

Si n représente le nombre de cc. de vin qu'il a fallu verser pour réduire les 5 cc. de liqueur cupropotassique, la quantité x de sucres réducteurs contenus dans un litre de vin est donnée par la formule suivante :

$$x = \frac{0,025 \times 1000}{n}$$

La détermination du titre de la liqueur cupropotassique doit être faite préalablement dans les mêmes conditions que ci-dessus, c'est-à-dire qu'on en mesure 5 cc. dans un vase d'Erlenmeyer ; on ajoute 5 cc. de lessive de potasse, 50 cc. d'eau, et l'on porte à l'ébullition. On verse peu à peu et jusqu'à décoloration, dans la liqueur bouillante, une solution de glucose pur à 5 gr. par litre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'or et du platine. — M. E. SCHARDIN (*Chem. Zeit*, 1908, d'après *Russ. Pat.*, du 30 septembre 1907). — Pour séparer l'or du platine aurifère ou d'autres substances semblables, celles-ci sont partagées en plusieurs lots, suivant la grosseur des grains ; chacun deux est traité séparément de la façon suivante :

La matière est agglomérée avec de l'eau, de façon à former une pâte ferme et mélangée avec la quantité nécessaire de mercure ; pour séparer le platine de l'amalgame d'or et du mercure libre, on lave la masse dans un courant d'eau ; l'amalgame est ensuite placé dans un plat et agité avec une brosse métallique, à laquelle l'amalgame d'or adhère. Le platine reste non amalgamé.

N. B.

Dosage du zinc par la méthode Schaffner. — M. V. HASSREIDTER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, f. 2, p. 66.). — Dans une note antérieure, publiée en collaboration avec le prof. Prost, l'auteur a montré que, dans la méthode Schaffner, la perte de zinc, dans la précipitation du fer par AzH^3, varie dans les conditions suivantes :

Pour une même quantité de zinc, la perte augmente avec la

quantité de fer présente ; pour une quantité de fer constante, elle augmente avec la richesse en zinc ; enfin, pour un rapport Zn : Fe constant, la perte augmente avec la diminution de la quantité d'ammoniaque libre dans un volume déterminé de liquide.

Ces constatations avaient amené les auteurs à proposer, pour le dosage du zinc par le procédé Schaffner, un mode opératoire dit « de compensation », en réalisant, pour la solution de *zinc titre*, des conditions sensiblement équivalentes, au point de vue des concentrations en zinc, fer, aluminium, manganèse et acidité, à celles de la solution du minerai analysé. Ce procédé a été préconisé également par Huybrechts (1).

L'auteur profite des observations critiques faites par Nissenson dans son ouvrage « *Die Untersuchungs-methoden des Zinks* », (Stuttgard, 1907), pour revenir sur cette question.

Nissenson prétend que : 1° La double précipitation du fer est toujours indispensable ;

2° La perte en zinc n'est pas diminuée par une concentration plus élevée en ammoniaque ;

3° La modification Aarlamd est, par suite de la teneur plus faible en AzH^3 qui en résulte, préférable à la méthode belge, car la réaction sur le papier plombique est très mauvaise en présence de grandes quantités d'ammoniaque

L'auteur a fait de nouveaux essais, desquels il résulte que la double précipitation peut être évitée par le procédé dit « de compensation » et que l'entraînement du zinc est atténué par l'augmentation de la concentration en ammoniaque. Le procédé de compensation est préférable : 1° parce qu il permet de réaliser, pour les deux solutions à titrer, des conditions bien identiques de concentration, d'acide, de température, de précipitation, de volume et de concentration ammoniacale, conditions indispensables pour obtenir les résultats exacts de la méthode Schaffner ; 2° parce qu'il donne encore des résultats exacts dans le cas où la double précipitation du fer est insuffisante.

La nécessité d'être renseigné approximativement sur les teneurs en fer, aluminium et manganèse n'est pas un obstacle à ce procédé, car, dans le cas d'analyses contradictoires, les chimistes des deux parties sont renseignés sur ces points et si, dans le cas de présence d'aluminium et de manganèse, on compte ces deux éléments comme fer, il n'en peut résulter d'erreur appréciable.

En ce qui concerne le 3e grief soulevé par Nissenson contre le procédé belge, Hassreidter rappelle que, dans le procédé Aarland, la solution ammoniacale de zinc à titrer contient seulement 1gr.06 d'AzH^3, c'est-à-dire environ 5 cc. d'ammoniaque libre, alors que, dans le procédé belge on a 15 à 16 cc. pour 300 cc. Il n'a

(1) *Bulletin de la Société chimique belge*, XXI, p. 121.

jamais entendu dire que cette dernière quantité fût un obstacle à l'appréciation exacte de la fin de la réaction sur le papier plombique ; on a pu, au contraire, pousser la quantité d'ammoniaque libre jusqu'à 35 cc. sans inconvénient. Le manque de netteté des taches ne doit pas être attribué à la teneur en AzH^3, mais plutôt à une température trop élevée et aussi à une teneur exagérée en sels ammoniacaux ; pendant les mois d'été, on se plaint plus souvent de la qualité du papier plombique. Cela peut être la raison pour laquelle, dans les contrées chaudes, on donne la préférence au titrage au ferrocyanure de potassium.

L'auteur accorde, par contre, beaucoup plus d'importance à la nécessité d'opérer les titrages du titre et dans la solution du minerai simultanément avec deux burettes au lieu des titrages successifs avec le même instrument ; dans le premier cas, on apprécie beaucoup plus facilement la moindre différence de teintes des taches et l'on élimine plus sûrement le facteur personnel d'appréciation de l'opérateur.

Pour donner une idée de la valeur pratique de la méthode Schaffner, exécutée d'après les prescriptions belges, l'auteur donne un tableau des résultats obtenus au cours d'une année. On a échangé avec 21 parties 354 résultats ; sur ce nombre :

270 soit 76,3 0/0 étaient concordants.
44 soit 12,4 0/0 différaient de 0,00 à 0,10 0/0.
20 soit 5,7 0/0 différaient de 0,11 à 0,20 0/0.
13 soit 3,6 0/0 différaient de 0,21 à 0,30 0/0.
4 soit 1,1 0/0 différaient de 0,31 à 0,40 0/0.
1 soit 0,3 0/0 différaient de 0,41 à 0,50 0/0.
2 soit 0,6 0/0 différaient de 0,55 maximum.

On considérait comme différence normale 0,3 p. 100 de zinc ; 98 p. 100 des résultats étaient dans ces limites ; 2 p. 100 seulement ont donné lieu à des expertises contradictoires.

Ces chiffres démontrent l'exactitude du procédé.

E. S.

Séparation du magnésium et des alcalis par le procédé à l'arseniate. — M. H. WEBER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 64). — MM. Ph. E. Browning et W. A. Drushel (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 54, 141) ont modifié le procédé de la façon suivante :

On précipite le magnésium de la solution des chlorures de Mg, K et Na, rendue nettement, mais pas trop ammoniacale, au moyen d'un excès de 40 à 80 p. 100 d'arseniate d'ammoniaque ; on agite fortement, puis on laisse reposer pendant 12 à 24 heures. Une petite quantité de magnésium dans une quantité relativement grande de liquide exige un temps plus long pour être précipitée. La précipitation complète peut être accélérée si l'on

refroidit dans un mélange réfrigérant jusqu'à congélation et si on laisse fondre ensuite, ou bien encore si l'on y ajoute 15 à 20 p. 100 d'alcool. Dans ce dernier cas, le précipité doit être séparé par filtration aussitôt après dépôt.

L'arséniate ammoniaco-magnésien précipité est filtré à la trompe sur de l'amiante dans un creuset-filtre en platine, lavé avec 40 à 50 cc. d'eau ammoniacale, séché à 125-140°, calciné et pesé comme pyroarséniate. Pour chasser l'arsenic du filtratum, on emploie le procédé de F. A. Gooch et J. K. Phelps, qui consiste à volatiliser l'arsenic par distillation avec HCl et KBr, ou AzH^4Br, ou HBr ; on verse le filtratum dans une capsule de platine ; on ajoute 10 cc. d'HCl (D = 1,2) et 10 cc. d'HBr (D = 1,3) ou 1 à 3 gr. d'AzH^4Br ; on évapore à siccité, après quoi on calcine doucement pour chasser les sels ammoniacaux. Les sels alcalins qui restent sont repris par un peu d'eau et de SO^4H^2, versés dans un creuset de platine taré et pesés à l'état de sulfates.

N. B.

Nouvelle réaction colorée du molybdène. — M. W. BETTEL. — Cette nouvelle réaction colorée du molybdène peut servir à caractériser ce métal et est d'une sensibilité extrêmement grande ; on procède comme suit :

La solution contenant le molybdène est évaporée presque à siccité, et le résidu est essayé au tournesol ; si la réaction est alcaline, on ajoute quelques gouttes d'AzO^3H ou de SO^4H^2 ; la neutralisation obtenue, on verse sur le mélange une solution d'eau oxygénée ; en présence du molybdène, il se produit une coloration jaune connue, mais qu'on peut faire changer en une autre coloration plus sensible *rouge-brunâtre*, par l'addition d'une goutte d'AzH^3 dilué.

L'auteur a étudié la sensibilité de cette réaction avec une solution de molybdate d'ammoniaque contenant 0 milligr.005 de MoO^3 par 100 cc. ; en évaporant presque à siccité une petite quantité de celle-ci dans une capsule de porcelaine, refroidissant, rendant faiblement ammoniacal, puis ajoutant deux gouttes d'une solution d'eau oxygénée pure à 5 p. 100, il a obtenu les résultats suivants :

1 = 0gr.00005 de MoO^3 ; réaction très forte
2 = 0 000005 — — très distincte
3 = 0 000001 — — très faible et indistincte

Cette méthode permet de rechercher le molybdène dans les roches, les minerais et aussi dans le tungstène extrait de minéraux, comme la schéelite, la wolframite, la hubnérite, etc., mais l'instabilité de cette coloration, qui est due à la formation de permobyldates, empêche que cette méthode puisse être appliquée quantitativement.

H. C.

Recherche des sulfites en présence des hyposulfites ou des thionates (*Zeits. f angew. Chemie*, 1907, p. 1952, d'après *Berl. Berichte*, 1907, p 414). — Les solutions de sulfites décolorent presque instantanément les solutions diluées d'un grand nombre de matières colorantes dérivées du triphénylméthane (fuchsine, vert malachite). Les hyposulfites, les di, tri. et tétrathionates ne décolorent pas ces solutions. Les bicarbonates, les sulfhydrates, les phosphates n'influencent pas la réaction ; les sulfures doivent pourtant être précipités préalablement avec le carbonate de cadmium. On recommande une solution colorée composée de 3 volumes de solution de fuchsine (0gr.25 par litre) et de 1 volume de solution de vert malachite (0gr.25 par litre). A 2 ou 3 cc. de la solution à essayer, on ajoute 1, 2, 3 gouttes ou davantage de la solution colorée ; en présence d'un sulfite, il se produit une décoloration instantanée. Si, à la solution incolore, on ajoute une solution d'acétaldéhyde, il se produit une coloration violette. Avant l'essai, les alcalis libres doivent être transformés en bicarbonates par un courant de CO^2 ; les solutions acides (en présence de bisulfite ou SO^3H^2 libre) doivent être neutralisées par un bicarbonate. La réaction est très sensible : une solution qui ne contient que 0 gr. 00006 de SO^3H^2 à l'état de sulfite donne instantanément une décoloration, puis la coloration violette. La réaction peut être utilisée pour les mélanges de gaz qui contiennent à la fois H^2S et SO^2 ; enfin, il peut servir à distinguer les sulfydrates des sulfures, les premiers ne donnant pas la décoloration. N. B.

Recherche de l'arsenic. — M. A. CZAPSKI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 78). — Strzyzowski (1) utilise la propriété de la magnésie ou de la chaux de fixer l'arsenic contenu dans les matières organiques, pendant la calcination de celles-ci. Si la substance à essayer est liquide, on la mélange dans un creuset de porcelaine avec 1gr. de magnésie exempte d'arsenic et 1/2 à 1 cc. d'AzO^3H. S'il s'agit de vomissements, d'excréments ou de corps solides comme le pain, les cheveux, les couleurs d'aniline, on prend 5 à 10 gr. des premières, 1 gr. des dernières en état de division convenable ; on y ajoute 10 cc. d eau, et l'on traite comme ci-dessus ; la masse est ensuite évaporée et calcinée ; on ajoute alors au mélange 10cc. d'eau et 5cc.5 de SO^4H^2 à 50 p. 100 ; après refroidissement, on filtre ; on lave avec SO^4H^2 à 12,5 p. 100 jusqu'à ce que le fitratum et l'eau de lavage atteignent un volume de 20 à 25 cc. Ce liquide est ensuite traité dans l'appareil de Marsh. N. B.

(1) *Südd. Apotheker. Zeitung*, 1907, p. 83.

Dosage volumétrique du fer dans les sels ferriques. — M. PATTENSON MUIR (*Chemical News*, 1908, p. 50). — Le procédé qui consiste à réduire un sel ferrique à l'état de sel ferreux par l'action du zinc et de SO^4H^2 dilué demande un temps assez long; il est nécessaire, d'une part, que la totalité du sel ferrique soit réduit à l'état ferreux, et, d autre part, il faut que le zinc en excès soit dissous complètement avant de procéder au titrage par le permanganate.

Si l on ne met dans la solution à réduire que très peu de zinc, la réduction s'effectue très lentement; si, au contraire, on met beaucoup de zinc, la réduction s obtient assez vite, mais l'excès de zinc demande beaucoup de temps pour se dissoudre.

L'auteur a reconnu que l'action réductrice du zinc sur un sel ferrique en présence de SO^4H^2 dilué et dans un liquide chaud peut être arrêtée par l'addition d une solution de chlorure mercurique; dans ce cas le mercure est réduit et se dépose sur le zinc.

Cette réaction peut être utilisée pour le dosage volumétrique du fer dans les composés ferriques et la marche à suivre est la suivante :

Un volume mesuré de la solution ferrique est placé dans une fiole, qui peut être fermée avec un bouchon portant un petit tube de dégagement; on ajoute à la solution 200 cc. de SO^4H^2 dilué pur et environ 20 gr. de zinc granulé exempt de fer ; le liquide est chauffé jusqu à production d'un dégagement d'hydrogène très abondant; on agite de temps en temps la fiole jusqu'à ce que la réduction soit complète ; à ce moment, on ajoute 100 cc. d une solution aqueuse saturée de chlorure mercurique; on agite pendant trois ou quatre minutes, puis on place la fiole sous un courant d'eau froide. Il ne reste plus alors qu'à titrer le sel ferrique avec la solution de permanganate de potasse, jusqu'à apparition de la teinte rose.

Lorsqu'on opère sur des solutions ferriques ne contenant que 0 gr. 005 à 0 gr. 010 de sel ferrique par cc., et en employant 25 cc. de cette solution, le dosage peut être fait en moins d'une demi-heure. Les résultats obtenus par l'auteur sur de nombreux échantillons de sels ferriques ont toujours été très satisfaisants.

H. C.

Dosage du manganèse dans les eaux potables. — M. le Dr Edm. ERNYER (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 41). — Le procédé employé par l'auteur pour le dosage du manganèse dans les eaux potables repose sur ce que les combinaisons du manganèse en liqueur acide et en présence d'un sel d argent sont oxydées par les persulfates; le permanganate formé est dosé iodométriquement. Le persulfate d'ammoniaque ne peut pas être employé dans ce cas, car à côté du sulfate d'ammoniaque il se forme AzO^3H qui gêne le titrage par l'iode. On obtient de bons résultats avec le persulfate de potasse pur. Le produit commercial contient

une quantité considérable de persulfate d'AzH^3 et il faut le purifier. Dans ce but, on dissout 150 gr. de persulfate de potassium et 15gr. de KOH dans un litre d'eau à 60°; on filtre sur du coton, et on laisse refroidir lentement. Les cristaux de persulfate de potassium formés sont lavés avec de l'eau et séchés à la température ambiante.

Pour le dosage du manganèse, on opère de la manière suivante :

A quelques cc. d'eau on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 et de solution de KI amidonnée. S'il ne se produit aucune coloration bleue, l'eau peut servir immédiatement pour le dosage ; si elle contient une quantité de fer telle qu'il se produise une coloration, on l'acidule légèrement avec SO^4H^2 et l'on ajoute une quantité suffisante de ZnO pour qu'une partie de celui-ci reste non dissoute ; on agite le mélange et l'on filtre ; on verse 100 cc. de cette eau dans un ballon : on ajoute environ 5 cc. de SO^4H^2 à 30 p. 100, puis un peu plus de sulfate d'argent qu'il n'en faut pour précipiter Cl (si l'eau ne contient pas beaucoup de Cl on peut se servir aussi d'une solution d'AzO^3Ag) et enfin 1 à 2 gr. de persulfate de potassium. Puis on fait bouillir la solution pendant 20 minutes ; on laisse refroidir ; on ajoute un peu de KI et (si la coloration rose a disparu) de la solution d'amidon. On titre alors l'iode mis en liberté avec l'hyposulfite de soude N/100, jusqu'à disparition de la couleur bleue. L'iodure d'argent en suspension dans le liquide ne masque pas la fin de la réaction. Les eaux naturelles contiennent si peu de manganèse qu'il faut employer au plus quelques cc. seulement d'hyposulfite N/100 ; on se sert dans ce but d'une burette divisée en vingtièmes de cc. N. B.

Dosage du manganèse dans l'eau. — M. SPURR WESTON (*Chemical News*, 1908, p. 3). — La méthode est basée sur le fait qu'en présence d'un excès d'AzO^3H les sels manganeux donnent de l'acide permanganique au contact du tétraoxyde de bismuth.

Au lieu de tétraoxyde de bismuth, l'auteur emploie le bismuthate de soude, qui a été recommandé par Blair pour le dosage du manganèse dans les aciers.

L'acide permanganique produit par oxydation peut être déterminé par deux méthodes : 1° Blair, après avoir filtré l'excès de bismuthate, ajoute un excès de sulfate ferreux au filtratum, et, au moyen d'une solution de permanganate de potasse, il détermine la proportion du sel ferreux non oxydé ; 2° Pour les eaux qui contiennent moins de 1 milligr. de manganèse, on détermine le manganèse colorimétriquement en comparant dans deux tubes de Nessler la teinte obtenue avec une liqueur type de composition connue ; pour des petites quantités de manganèse, cette dernière méthode est plus précise que la première.

Pour la recherche du manganèse dans l'eau, on opère comme suit : on évapore environ 25 cc. d'AzO^3H (D = 1,135) avec une quantité d'eau suffisante pour avoir de 0milligr.01 à 1milligr. de manganèse ; le résidu est chauffé à 130° pendant une demi-heure ; on ajoute 50 cc. d'AzO^3H, et, à ce mélange froid, on ajoute 0gr.500 de bismuthate de sodium ; on chauffe jusqu'à ce que la coloration rose ait disparu ; si le manganèse est précipité à l'état de MnO^2, on le redissout par addition d'hyposulfite de soude, et l'on chauffe pour enlever les oxydes d'azote formés, mais cette dernière opération n'est pas toujours nécessaire lorsqu'on opère avec l'eau.

Après avoir refroidi la solution, on ajoute du bismuthate de soude en excès ; on agite pendant quelques minutes, et l'on filtre sur un creuset de Gooch garni d'amiante ; on lave avec AzO^3H dilué. et la solution colorée est transvasée dans un tube de Nessler ; son volume est amené à 100 cc. avec AzO^3H dilué.

Dans un autre tube, on verse 100 cc. de SO^4H^2 dilué, et l'on ajoute une solution titrée de permanganate de potassium jusqu'à obtention d'une teinte semblable à celle du premier tube ; on évalue ensuite les résultats en milligr. par litre d'eau.

Réactifs. — *Permanganate de potasse*. — On dissout 0gr.228 de permanganate de potasse dans l'eau, et cette solution est amenée à 1 litre ; chaque cc. de celle-ci équivaut à 0mgr.1 de manganèse.

Acide nitrique. — (D = 1,135). Un mélange de 3 parties d'eau et d'une partie d'AzO^3H de densité 1,42.

Acide nitrique dilué. — Cet acide se prépare en ajoutant 30 cc. d'AzO^3H concentré à 1 litre d'eau.

Acide sulfurique. — 25 cc. de SO^4H^2 concentré sont étendus pour faire 1 litre.

Amiante. — On prépare de l'amiante en lavant celle-ci avec un acide, puis la calcinant. Elle doit être entièrement exempte de matières organiques.

H. C.

Dosage rapide de l'éther et de l'alcool dans leur mélange. — MM. FLEISCHER et FRANK (*Chem. Zeit.*, d'après *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, n° 1, p. 68). — Dans une éprouvette en verre on agite 10 cc. du mélange avec environ 5 cc. de benzine et d'eau ; les liquides se séparent en deux couches, dont la supérieure contient l'éther et l'inférieure l'alcool. L'augmentation de volume des quantités de benzine et d'eau ajoutées donne la teneur du mélange en éther et alcool.

Dans l'essai d'un mélange contenant de l'eau, il faut d'abord déterminer la densité de ce mélange, puis. après agitation, le volume p. 100 d'éther. La teneur en alcool et eau est donnée par a formule :

$$\delta = \frac{10\,d - a\;0{,}729}{10 - a}, \text{ dans laquelle :}$$

δ est le poids spécifique de l'alcool aqueux ;
d est le poids spécifique du mélange éther-alcool ;
a est le volume d'éther en cc. lu après agitation ;
0,729 est le poids spécifique de l'éther. N. B.

Nouvelle constante pour les analyses de beurre et recherche du beurre de coco dans le beurre. — M. T.-R. HODGSON (*Chemical News*, 1907, p. 273). — La nouvelle *constante* décrite dans cette note est obtenue par l'oxydation des acides gras du beurre à l'aide du permanganate de potasse. L'auteur a constaté que la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder une quantité donnée de matière grasse saponifiée est invariable. La méthode employée est la suivante. 1 gr. de matière grasse filtrée est placé dans une fiole et saponifié avec 25cc. d'une solution N/2 de potasse alcoolique ; on porte le mélange à l'ébullition pendant trente minutes au réfrigérant ascendant, afin d'assurer la saponification complète. La solution obtenue est évaporée à siccité au bain-marie ; on ajoute au résidu 50 cc. d'eau et l'on évapore de nouveau à siccité ; cette dernière évaporation est répétée jusqu'à ce que tout l'alcool ait été enlevé. Finalement le résidu est dissous dans l'eau et dilué à un litre. 20 cc. de cette solution sont placés dans un becher et additionnés de 50 cc. d'une solution N/10 de permanganate de potasse, puis de 50cc. d'une solution de SO^4H^2 à 50 p. 100 ; le mélange est chauffé au bain-marie pendant environ trente minutes, et l'excès de permanganate est titré avec une solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque. Les acides gras du beurre exigent 41 cc. 8 de solution N/10 de permanganate de potasse ; on peut calculer, par suite, la proportion en gr. d'oxygène exigé pour l'oxydation complète de 1 gr. de matière grasse du beurre, et le résultat, multiplié par 100, donne l'*équivalent d'oxygène* de la matière grasse. Ce nombre est de 167,2 pour le beurre.

20 échantillons de beurre de coco ont été examinés par cette méthode et ont exigé de 18 cc. 0 à 26 cc. 8 de solution N/10 de permanganate de potasse, ce qui correspond, comme *équivalent d'oxygène*, à un chiffre variant de 72 à 107,2, soit un chiffre moyen de 88,66.

Des résultats d'analyses obtenus avec des mélanges de beurre et de beurre de coco montrent que la proportion de cette dernière matière grasse peut être obtenue avec un degré d'exactitude assez grand. H. C.

Nouvelle réaction du chloral. — M. MÜHE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 74). — Ercolle Corvelli Cotronei (1) a décrit une réaction reposant sur la propriété du chloral de don-

(1) *Chem. Zeit.*, *31*, p. 342.

ner avec les huiles grasses, en présence d'une substance avide d'eau, un corps coloré en bleu-verdâtre.

On opère de la façon suivante : on chauffe 1 cc. d'huile de ricin pendant 10 minutes, dans une capsule de porcelaine et au bain-marie ; on place ensuite au milieu de l'huile un petit morceau de la grosseur d'un pois de trichlorure d'antimoine, ce qui donne une masse résineuse de couleur jaune-orangé. Si maintenant on laisse tomber sur cette masse résineuse une trace de chloral, tout en continuant à chauffer, il se forme d'abord un point, puis un halo coloré en vert-bleuâtre foncé. Si le chloral se trouve en solution aqueuse, on agite celle-ci avec de l'éther ; la solution éthérée est mélangée avec 1 à 2 cc. d'huile de ricin, et évaporée au bain-marie ; on sèche sur SO^4H^2. On se sert de cette huile sèche de la même façon que ci-dessus ; après 5 à 15 minutes, il se forme autour du sel d'antimoine un anneau vert-bleuâtre. N. B.

Recherche et séparation de l'acide salicylique, du phénol, du crésol, du menthol. etc. — MM. A. BEYTHIEN et P. ATENSTADT (*Zeits. f. angew. Chemie*, d'après *Zeits. Unters. Nahr. u. Genussm.*, 1907, p. 392). — Il s'agit d'un procédé systématique pour la séparation de l'acide salicylique, du menthol, du phénol, du saliphénol, du salimenthol, du crésol, etc. On prend 100 cc. d'une solution alcoolique de ces corps, qu'on agite avec 20 cc. de solution de bicarbonate de soude concentrée ; on étend à 200 cc. avec de l'eau, et l'on agite de nouveau avec l'éther de pétrole.

La couche aqueuse contient le salicylate de soude et le phénol ; celui-ci est enlevé par agitation avec l'éther ; l'acide salicylique est également extrait par l'éther après acidulation. L'éther de pétrole est évaporé à la température ordinaire ; le résidu est traité par 100 ou 150 cc. d'alcool et saponifié dans un ballon au réfrigérant à reflux avec 3 gr de potasse caustique pendant 1 heure 1/2 ; on étend le contenu du ballon avec beaucoup d'eau, et l'on extrait le menthol par agitation avec l'éther. Le liquide alcalin est acidulé, puis agité avec du bicarbonate de soude et de l'éther. Dans la solution passent le phénol et le crésol ; l'acide salicylique est extrait de la solution aqueuse après acidulation. On caractérise le phénol et le crésol par bromuration et oxydation.

Dans l'eau dentifrice connue sous le nom d'*Odol*, on a trouvé 0,1 p. 100 de saccharine, 0,077 p. 100 d'acide salicylique libre, 1,478 p. 100 d'essence de menthe, 0,38 p. 100 de salicylate de menthol et 2,444 p. 100 de salicylate de crésol. N. B.

Méthode Goldenberg 1907, pour le dosage de l'acide tartrique dans la lie de vin, le tartre et autres substances brutes contenant de l'acide tartrique (*Zeits. f. analyt. Chemie,* 1908, n° 1, p. 57). — On fait digérer pendant 10 minutes avec 18 cc. d'HCl (D = 1,10) une quantité de matière brute égale à 6 gr. pour une teneur en acidité totale de plus de 45 p. 100 ou à 12 gr. pour une teneur de moins de 45 p. 100. Le tout est alors versé dans un ballon jaugé de 200 cc., et le volume est complété avec l'eau distillée ; après agitation, on filtre le liquide sur un filtre plissé bien sec et dans un vase sec ; on pipette 100 cc. du filtratum dans un becherglas de 300 cc., qui contient 10 cc. d'une solution de CO^3K^2 à 66 p. 100.

On fait bouillir pendant 20 minutes, et l'on verse liquide et précipité de CO^3Ca dans un ballon jaugé de 200 cc. ; on complète avec de l'eau distillée, et l'on filtre comme ci-dessus. 100 cc. du filtratum sont alors évaporés dans une capsule en porcelaine et réduits à 15 cc.; dans le liquide encore chaud on ajoute lentement et en agitant continuellement 3 cc. 5 d'acide acétique, après quoi on agite encore pendant 5 minutes ; au bout de 10 minutes, on ajoute 100 cc. d'alcool à 95°, et l'on agite encore le liquide pendant 5 minutes.

Après 10 autres minutes, on filtre à la trompe, et on lave avec de l'alcool jusqu'à ce que le liquide ne présente plus aucune réaction acide ; on fait alors bouillir le filtre avec le précipité dans environ 200 cc. d'eau, puis on titre avec de la soude N/5, en employant le papier de tournesol comme indicateur.

Comme, dans le remplissage jusqu'au trait de jauge, il n'est pas tenu compte de la partie insoluble, il faut faire subir une correction aux résultats obtenus. Pour une acidité inférieure à 45 p. 100, la correction est de 0,80 p. 100 ; pour 45 à 60 p. 100, elle est de 0,30 p. 100, et, pour 60 à 70 p. 100, elle est de 0,20 p. 100. Il n'y a pas de correction à faire pour une acidité supérieure à 70 p. 100. N. B.

Dosage de l'acide lactique dans les lactates. — M. J. PAESSLER (*Chem. Zeit.*, 1908, d'après *Ledermarkt, Collegium*, 1907, p. 388). — Lorqu'on ne se trouve en présence d'aucune autre substance oxydable par le bichromate de potasse, l'acide lactique peut être dosé d'après l'équation fondamentale suivante :

$$3C^3H^6O^3 + 2K^2Cr^2O^7 + 8SO^4H^2 = 2SO^4K^2 + 2Cr^2(SO^4)^3 + 11H^2O + 3C^2H^4O^2 + 3CO^2$$

d'après laquelle 1gr. d'acide lactique exige 2gr.178 de $K^2Cr^2O^7$ pour être oxydé.

On prend une quantité de solution contenant environ 0gr.4 de la substance à analyser et dans laquelle l'acide lactique peut se trouver à l'état d'hydrate ; on la fait bouillir dans une fiole

d'Erlenmeyer avec 10 cc. de SO^4H^2 dilué et 25 cc. de $K^2Cr^2O^7$ pendant une heure au réfrigérant à reflux. On titre ensuite par l'hyposulfite de soude le bichromate de potasse restant. N. B.

Recherche et dosage de l'acide sulfurique dans les vins. — M. CARLO MENSIO (*Gazzetta chimica italiana*, 1907, p. 344). — L'examen critique des divers procédés amène l'auteur à cette conclusion que la meilleure méthode consiste à distiller dans un courant de gaz carbonique le vin additionné d'acide phosphorique. Le produit de la distillation est reçu dans une solution d'iode titrée.

Aucun procédé ne permet de doser exactement l'acide sulfureux *libre*. A. D.

Dosage de l'acide salicylique. — M. E. FILIPPI (*Merck's Report*, 1908, p. 47). — A la solution à essayer on ajoute un excès mesuré d'eau bromée titrée ; il se forme un précipité de tribromophénol ; on verse alors dans le mélange un excès de solution décinormale d'iodure de potassium, puis un volume déterminé de solution d'hyposulfite de soude et quelques gouttes d'empois d'amidon ; on titre avec la solution décinormale d'iode. De la quantité d'iode absorbée on déduit le brome qui était passé à l'état de tribromophénol. A. D.

Dosage du camphre dans le celluloïd. — M. UTZ (*The Analyst*, 1907, p. 174).— 10 gr. de celluloïd sont saponifiés par ébullition avec une quantité suffisante de solution de soude caustique, et le camphre est distillé dans un courant de vapeur d'eau ; on ajoute du sel commun dans le liquide distillé, et l'on traite le mélange dans un entonnoir à séparation avec de l'éther de pétrole ayant un point d'ébullition inférieur à 40°. Le camphre se dissout. L'éther de pétrole est évaporé à la température ordinaire, afin d'éviter toute perte de camphre, et le résidu est dissous dans l'alcool méthylique pur dont l'indice de réfraction est connu ; on amène la solution à 100 cc., et on l'examine au réfractomètre à immersion de Zeiss à la température de 17°5. La proportion de camphre est déterminée en se reportant à une table construite d'après les indications données par le réfractomètre avec des solutions contenant des quantités variables et connues de camphre.

Le camphre naturel et les variétés de camphre synthétique (inactif) possèdent tous le même indice de réfraction. Dans beaucoup de cas, on peut extraire directement le camphre du celluloïd sans distillation par un simple traitement de plusieurs heures à l'appareil Soxhlet avec l'éther de pétrole.

On a trouvé, pour quelques échantillons de celluloïd, 20,15 à 28 p. 100 de camphre.

Au moyen des chiffres suivants, on construira un graphique donnant la quantité de camphre correspondant à l'indice de réfraction.

Division de l'échelle lue sur le réfractomètre	N — *n*	Camphre pour 100 cc.
—	—	—
8	0	0gr.
9	1	0 250
10	2	0 500
11	3	0 750
12	4	1 000
13	5	1 250
14	6	1 500
15	7	1 750
16	8	2 000
17	9	2 300
18	10	2 580
19	11	2 880
20	12	3 190
21	13	3 500
22	14	3 810
23	15	4 120
24	16	4 410
25	17	4 700
26	18	5 000

n représente la déviation de l'alcool méthylique exempt de camphre (8°) ;

N représente la déviation lue sur le réfractomètre dans une solution contenant du camphre ;

Par conséquent N — *n* représente la déviation réfractométrique due au camphre.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse chimique industrielle, par G. Lunge, professeur au Polytechnicum de Zurich, avec la collaboration de techniciens et de spécialistes, traduit de l'allemand par Em. Campagne, ingénieur-chimiste. — 2e vol. : *Industries organiques*, 1 vol. de 904 pages, avec

118 figures (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 27 fr. 50. — Le traité d'analyse chimique industrielle, dont le second et dernier volume vient de paraître, est une traduction partielle de l'important ensemble des travaux réunis et publiés par G. Lunge, sous le titre de *Chemischtechnische Untersuchungsmethoden*, qui comprend trois volumes formant ensemble plus de 3.000 pages. Les chapitres contenus dans le premier volume de la traduction française était extraits des deux premiers volumes de l'édition allemande. Le second volume est extrait du troisième tome de l'édition allemande réservé aux industries organiques.

Chacune des monographies composant le présent ouvrage est l'œuvre d'un technicien faisant autorité dans la spécialité. De plus, le plan général adopté pour chacun des chapitres est complètement différent de celui qu'on observe dans les traités classiques d'analyse chimique. En effet, pour chacune des industries considérées, on envisage successivement les points suivants : 1° analyse des matières premières ; 2° contrôle des différentes phases de la fabrication ; 3° essai des produits fabriqués.

Toutes les questions analytiques qui se présentent au chimiste spécialisé dans une industrie particulière sont abordées successivement et résolues par les méthodes les plus récentes et surtout les plus *pratiques*. Cet ouvrage est le résultat d'une longue expérience faite pour adapter les méthodes scientifiques au travail du laboratoire chargé de contrôler et de régler la marche des opérations industrielles.

L'ouvrage de Lunge a obtenu le plus grand succès en Allemagne. On le trouve dans tous les laboratoires industriels au même titre que les ouvrages classiques d'analyse chimique de Frésénius. Nous croyons que le public français réservera un bon accueil à la traduction que M. Campagne en a faite au profit de l'industrie chimique française.

Analyse du beurre pour la recherche de la falsification, par D. Crispo. — Causerie faite à la Société de pharmacie d'Anvers le 22 octobre 1907.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret relatif à la répression de la fraude en ce qui concerne les graisses et les huiles comestibles. — Ce décret, pris en vertu de la loi du 1er août 1905, a été publié au *Journal officiel* du 14 mars 1908.

Article 1er. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre :

1° Sous le nom de « Saindoux », tout produit ne provenant pas exclusivement des tissus adipeux du porc ;

2° Sous le nom de « saindoux pure panne », tout produit ne provenant pas exclusivement de la panne de porc.

Ces produits sont obtenus par extraction à chaud ; ils perdent tout droit à ces appellations lorsqu'ils ont subi ultérieurement une manipu-

lation susceptible de modifier leur composition naturelle ou leur teneur en principes utiles.

Art. 2. — Toute matière grasse comestible concrète à la température de 15°, autre que le beurre et le saindoux, vendue à l'état pur, peut être désignée sous le nom de « graisse » ; mais cette dénomination doit être complétée par l'indication de la matière animale ou végétale d'où la graisse est tirée.

Tout mélange concret à la température de 15° de matières grasses comestibles pures, concrètes ou fluides, à l'exception des produits visés par l'article 2 de la loi du 16 avril 1897, doit être désigné sous une dénomination qui le distingue nettement des graisses pures visées au précédent paragraphe.

Art. 3. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous la dénomination d'huile d'olive, de noix ou de tout autre fruit ou graines, avec ou sans qualificatif, une huile ne provenant pas exclusivement des olives, des noix ou des fruits ou graines indiqués dans ladite dénomination.

Art. 4. — Les dénominations usitées dans le commerce pour désigner soit les mélanges de graisses, soit les mélanges d'huiles comestibles peuvent être accompagnées de l'indication d'un ou de plusieurs des éléments constituant le mélange, mais à la condition que la mention complémentaire fasse connaître exactement la proportion dans laquelle le ou les éléments dénommés entrent dans le mélange.

Les dénominations et mentions ci-dessus prévues doivent être imprimés en caractères identiques.

Art. 5. — Il est interdit à toute personne se livrant au commerce des huiles de faire figurer sur ses étiquettes, marques, factures, papiers de commerce, emballages et récipients, l'indication « propriétaire à..., oléiculteur à..., négociant à..., ou commerçant à..., » suivie du nom d'une région ou d'une localité dans laquelle elle ne possède ni propriété, ni culture, ni établissement commercial ou industriel.

Art 6. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits devra être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toute circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Art. 7 — Dans tous les établissements où s'exerce le commerce des graisses et des huiles comestibles, les produits mis en vente ou les récipients et emballages qui les contiennent doivent porter une inscription indiquant, en caractères apparents, la dénomination sous laquelle ces produits sont mis en vente. Cette inscription doit être rédigée sans abréviation et disposée de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

L'inscription portée sur les récipients ou emballages dans lesquels la

marchandise est livrée doit indiquer, en caractères apparents, soit le poids net, soit le poids brut et la tare d'usage.

Le décret stipule, dans le dernier article, qu'il ne sera exécutoire que dans un délai de trois mois à dater de sa publication, mais seulement en ce qui concerne les articles 4, 5, 6 et 7 du décret.

Arrêté fixant les mesures à prendre pour le prélèvement des échantillons de semences et fourrages concentrés en exécution de la loi sur les fraudes. — Article premier. — Chaque prélèvement de semences et de fourrages comporte la prise de quatre échantillons, qui doivent être identiques.

Art. 2. — Il est procédé à la prise des échantillons de la façon suivante :

1° *Semences*. — Quand les prélèvements porteront sur de petites quantités, ils se feront à la main ; dans le cas contraire, que la marchandise soit en sacs ou en tas on se servira de la sonde. Les prises auront lieu à trois niveaux différents : à la surface, au milieu et à la base de la masse.

Après avoir mélangé avec soin les prises successives, on formera un échantillon moyen de 1 kilogr. environ, s'il s'agit de grosses graines (blé, sainfoin, betterave, etc.) et de 500 gr. pour les autres.

Brassé à niveau à plusieurs reprises, l'échantillon moyen sera réparti en quatre tas bien semblables représentant les quatre échantillons formant le prélèvement. Chacun d'eux sera placé dans un sac en papier ou mieux dans un sac en toile à couture intérieure. Ils seront conservés dans un endroit très sec.

2° *Fourrages concentrés* (*tourteaux, provendes, sons, drèches, etc.*). — Ils se présentent en pains entiers, en fragments ou à l'état de farine. Dans le dernier cas, on procédera comme pour les farines alimentaires, en constituant des échantillons de 250 gr. chacun.

Si les tourteaux sont en pains, on s'assurera d'abord que la livraison est uniforme, et l'on prélèvera plusieurs pains dont on détachera, tantôt dans la partie centrale, tantôt sur les bords, des fragments d'une centaine de grammes, qu'on divisera ensuite en petits morceaux de 20 à 30 gr. Après avoir mélangé ces morceaux, on en formera un lot de 2 kilogr. environ, qu'on divisera aussi uniformément que possible en quatre échantillons de 500 gr. ; chacun d'eux sera placé dans un sac en papier ou mieux dans un sac en toile à couture intérieure.

Art. 3. — Le chef du service de la répression des fraudes est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Paris, le 21 mars 1908,

Le Ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Arrêté désignant le laboratoire chargé de l'analyse des échantillons de semences et fourrages concentrés. — Article premier. – Le laboratoire d'essais de semences, 4, rue Cerventès prolongée, à Paris, est désigné pour procéder à l'analyse des échantillons de semences et de fourrages concentrés (tourteaux, provendes, etc.) destinés à l'alimentation du bétail, prélevés en vue de la répression des fraudes dans toute l'étendue du territoire de la République.

Art. 2. — Le chef du service de la répression des fraudes est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Fait à Paris, le 21 mars 1908,

Le Ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Arrêté désignant le laboratoire de chimie des produits résineux de la Faculté de Bordeaux pour procéder à l'analyse des échantillons des produits résineux prélevés en vue de la répression des fraudes. — *Article unique.* — Le laboratoire de chimie des produits résineux de Bordeaux est désigné pour procéder à l'analyse des échantillons de produits résineux prélevés sur toute l'étendue du territoire de la République.

Paris, le 21 mars 1908,

Le Ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Décret rendant exécutoire en Algérie le règlement d'administration publique relatif à l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques. — Le Président de la République française, vu le décret du 30 juin 1904, qui a rendu exécutoire en Algérie la loi du 4 août 1903 réglementant le commerce des produits cupriques anticryptogamiques ;

Vu le décret du 9 octobre 1906, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 4 août 1903, en ce qui concerne l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques et les dispositions à prendre en vue du prélèvement d'échantillons de ces produits ;

Vu le décret organique du 23 août 1898 sur le gouvernement et la haute administration en Algérie ;

Sur le rapport du Président du Conseil, Ministre de l'Intérieur et du Ministre de l'Agriculture, d'après les propositions du Gouverneur général de l'Algérie,

Décrète :

Art. 1er. — Le décret du 9 octobre 1906 susvisé est rendu exécutoire en Algérie, sous réserve de la modification prévue à l'article 2 ci-après.

Art. 2. — Des arrêtés du Gouverneur général de l'Algérie détermineront le détail des opérations à exécuter dans chaque cas.

Art. 3. — Le Président du Conseil, Ministre de l'Intérieur et le Ministre de l'Agriculture sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française et inséré au *Bulletin des lois*, ainsi qu'au *Bulletin officiel* du gouvernement général de l'Algérie.

Fait à Paris le 5 mars 1908,

A. Fallières.

Par le Président de la République :

Le Président du Conseil, Ministre de l'Intérieur,
G. Clemenceau.

Le Ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Cours pratique d'œnologie. — Les cours d'œnologie institués par M. le ministre de l'Agriculture, depuis 1901, à la Station œnologique de Bourgogne, à Beaune, ont été suivis par de très nombreux praticiens, viticulteurs ou négociants. L'expérience acquise depuis bientôt huit ans a démontré que dix jours de travail bien ordonné sont suffisants pour acquérir les principes essentiels de l'œnologie et se familiariser avec les opérations de laboratoire indispensables pour la conduite de la vinification et de la conservation des vins.

Les cours et exercices de laboratoire sont complétés par des dégustations nombreuses, des visites de caves, etc. La prochaine série de ces cours aura lieu du 29 avril au 9 mai 1908. Les Compagnies de chemins de fer du Nord, de l'Etat, du P.-L.-M. accordent une faveur spéciale à MM. les auditeurs. Le programme de ces cours est envoyé franco sur demande adressée à M. Mathieu, directeur de la Station œnologique de Bourgogne, à Beaune.

Distinction honorifique. — Par décret du 14 mars 1908, M. Langlois, chimiste céramiste à Alger, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

Erratum

Dans l'article de M. Robin sur le dosage du formol, nº de février 1908, page 55, 22e ligne, au lieu de : « 50 cc. — (1cc.5 + 15cc.2 + 0cc.5) = 33cc.25 », lire : « 50cc. — (1cc.5 + 15cc.2 + 0cc.05) = 33cc.25 ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de la Faculté des Sciences de Paris, ex-préparateur au Laboratoire municipal de Paris et au courant de la métallurgie de l'or, désire situation. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales H. O.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air,

Par MM. J. Ogier et E. Kohn-Abrest.

L'étude chimico-légale des empoisonnements par l'oxyde de carbone soulève divers problèmes analytiques, les uns faciles à résoudre, les autres au contraire fort délicats.

La recherche de l'oxyde de carbone dans le sang des individus soumis à l'action de doses massives de gaz toxiques (gaz des réchauds de charbon, gaz d'éclairage, etc.) n'offre pas de difficultés, et l'examen spectroscopique fournit un moyen rapide et sûr pour démontrer la cause de la mort. Les méthodes gazométriques ordinaires sont, dans ces cas, généralement suffisantes pour permettre la constatation et le dosage approximatif de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère suspecte. Ces mêmes recherches deviennent plus ardues lorsque la dose de gaz toxique fixé dans le sang est minime, ou encore lorsque l'individu soustrait à l'action du milieu nuisible ne succombe qu'après un certain temps, c'est-à-dire après avoir éliminé une forte partie de l'oxyde de carbone absorbé ; l'examen spectroscopique n'est plus alors d'une précision suffisante, et il faut recourir à des procédés plus compliqués, généralement basés sur l'extraction par le vide des gaz du sang et l'analyse de ces gaz. D'autre part, l'analyse de l'air contenant de l'oxyde de carbone en proportions faibles, quoique suffisantes pour amener des accidents mortels, offre souvent des difficultés. Lorsqu'il s'agit de doses excessivement petites, ces difficultés deviennent considérables. L'étude des atmosphères contenant des traces très faibles d'oxyde de carbone est cependant fort utile et donne lieu à de nombreuses expertises, dont les résultats ne sont pas toujours très concluants.

Au nombre de ces analyses difficiles, citons, par exemple, celles des atmosphères viciées par des gaz issus de calorifères défectueux, ou par la combustion très lente des vieilles poutres, ou par de minimes fuites de gaz d'éclairage, etc. ; les proportions d'oxyde de carbone sont en pareil cas très faibles, quelques cent millièmes par exemple ; elles sont cependant suffisantes pour déterminer de graves accidents d'intoxication chronique. C'est de ce genre d'analyses que nous avons l'intention de nous occuper ici.

On peut appliquer avantageusement à la recherche des petites quantités d'oxyde de carbone les appareils où la combustion est déterminée par l'incandescence d'un fil de platine chauffé par un courant électrique, appareils qui, imaginés d'abord par Coquillion (1) pour la détermination du grisou dans l'air des mines de houille, ont conservé le nom assez impropre de *grisoumètre*. Le grisoumètre de Gréhant est fort connu, et son auteur l'a employé souvent à la recherche de l'oxyde de carbone.

Nous nous servons souvent d'un appareil (2) basé sur les mêmes principes, mais fonctionnant avec du mercure ; on évite ainsi les petites erreurs dues à la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau ; il est facile d'opérer sur des gaz secs, de faire diverses constatations ou réactions utiles.

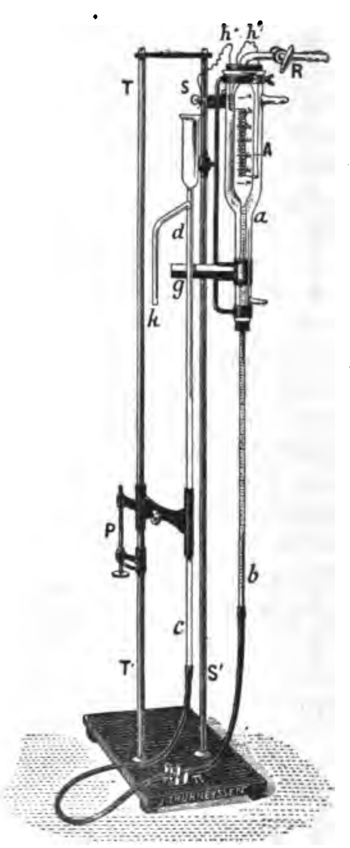


Fig. 1. — Grisoumètre à mercure.

Cet appareil se compose essentiellement d'une ampoule de verre A (fig. 1), à l'intérieur de laquelle passe une spirale de platine qui peut être portée au rouge par un courant électrique. Le sommet de l'ampoule A se termine par un tube capillaire à robinet R ; en bas, l'ampoule se prolonge par un tube gradué *ab*, de faible diamètre, relié lui-même par un caoutchouc épais à un autre tube vertical, *cd*, de même diamètre, qui servira, au moment des lectures, à ramener le gaz de l'ampoule à la pression atmosphérique ; les deux tubes *ab* et *cd* sont maintenus par des pinces mobiles le long de deux tiges métalliques TT', SS'.

Voici la marche d'une opération : l'ampoule A et le tube *ab* sont remplis de mercure, qu'on verse par un entonnoir effilé ;

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXIV, p. 458 et 1505.

(2) MM. Chabaud-Thurneyssen ont construit cet appareil assez délicat avec leur habileté ordinaire.

on laisse arriver le mercure jusqu'à l'extrémité du tube à robinet R, muni d'un court tube de caoutchouc à vide qu'on remplit aussi de mercure jusqu'à son orifice ; le gaz, ordinairement contenu dans une éprouvette portant à son sommet un robinet relié au robinet R, est introduit dans l'ampoule A par ouverture des robinets et abaissement du tube *cd*; le tube latéral *k* sert à faire écouler l'excès de mercure ; le volume de gaz introduit dans l'ampoule doit être suffisant pour que celle-ci soit entièrement pleine et pour que le niveau du mercure dans le tube *ab*, à la pression atmosphérique, s'arrête à quelques divisions au-dessous du bas de l'ampoule A ; un manchon de verre entoure l'ampoule et le commencement du tube gradué *ab* ; on y fait circuler un courant d'eau de bas en haut ; la température de cette eau est mesurée par un thermomètre sensible avant son entrée dans l'appareil ; lorsque l'ampoule A a bien pris la température de l'eau, on établit très exactement l'égalité de niveau des ménisques de mercure dans les tubes *ab* et *cd* ; une vis de rappel P et une petite mire blanche et noire *g*, mobile sur la tige TT', facilitent cette opération ; on fait alors passer le courant électrique dans la spirale de platine par les fils *h*, *h'* (courant à 110 volts avec une résistance convenablement réglée), et l'on interrompt le courant dès que la spirale est portée au rouge franc ; on renouvelle un grand nombre de fois le chauffage de la spirale jusqu'à ce que le volume ne change plus, et on laisse enfin le gaz de l'ampoule reprendre la température initiale (s'il y avait une différence appréciable dans les températures de l'eau au commencement et à la fin de l'expérience, on ferait subir au volume gazeux une correction selon les formules connues). On rétablit enfin l'égalité de niveau entre les ménisques de mercure dans les tubes *ab* et *cd*, et l'on fait la lecture.

Si l'air examiné ne contient pas de gaz combustibles autres que l'oxyde de carbone, la réaction

$$\underset{2\text{ vol.}}{CO} + \underset{1\text{ vol.}}{O} = \underset{2\text{ vol.}}{CO^2}$$

montre que le volume de l'oxyde de carbone est égal au double de la contraction observée. D'autre part, le volume de l'acide carbonique formé est égal à celui de l'oxyde de carbone ; en sorte que, si l'on introduit par le robinet R une goutte de solution de potasse très concentrée, on détermine une absorption égale au double de la contraction primitive : c'est là une vérification utile, mais qui entraîne une certaine complication de la manœuvre et dont on peut souvent se passer.

Si le gaz contient de l'hydrogène ou des gaz hydrocarbonés en quantité appréciable, on peut le constater par la condensation de quelques traces de vapeur d'eau sur les parois de l'ampoule.

On ne saurait trop répéter, d'ailleurs, que les méthodes d'analyse par combustion perdent toute précision lorsque le gaz examiné contient plusieurs produits combustibles. S'il s'agit, dans un appareil tel que celui-ci, d'évaluer seulement l'oxyde de carbone, on cherchera à éliminer préalablement les gaz hydrocarbonés (agitation avec l'acide sulfurique bouilli, avec le brome, etc.).

La constatation des hydrocarbures se fait aisément, avant l'expérience, par la méthode si délicate indiquée par Berthelot, consistant à faire passer dans un échantillon du gaz quelques étincelles électriques et à vérifier, par addition d'une goutte de chlorure cuivreux ammoniacal, s'il s'est formé de l'acétylène (1).

Au total, s'il y a des gaz hydrocarbonés, les instruments comme celui-ci donnent de médiocres résultats pour la recherche des très faibles traces d'oxyde de carbone. Dans le cas où il y aurait, à côté de l'oxyde de carbone, de petites quantités d'hydrogène, la méthode pourrait être appliquée ; mais la vérification du volume d'acide carbonique produit serait alors indispensable.

Quelle sensibilité peut-on atteindre avec un appareil de ce genre, en supposant que le gaz ne contienne que de l'air et de l'oxyde de carbone ? Dans l'instrument que nous venons de décrire, le volume du gaz sur lequel on opère est d'environ 34 cc. ; le tube *ab*, sur lequel se font les lectures, est gradué en vingtièmes de cc. ; l'espace entre deux divisions est de 5 millimètres, et l'ont peut très facilement, avec une loupe, apprécier la cinquième partie de cet espace, c'est-à-dire lire une contraction de 1/3 500 à 1/4 000 environ du volume gazeux mis en expérience ; l'oxyde de carbone, étant égal au double de la contraction, pourrait donc être retrouvé dans de l'air qui en contiendrait une dose voisine de 1/2 000.

La sensibilité de l'appareil pourrait évidemment être augmentée en donnant à l'ampoule A des dimensions plus grandes. L'augmentation de volume du gaz pendant l'échauffement du fil serait alors assez considérable pour chasser le mercure par le tube *bdc* ; l'adjonction d'une pince sur le caoutchouc reliant *b* et *d* permettrait d'éviter cet inconvénient et d'isoler l'ampoule A pendant la combustion.

(1) Voir, pour les dispositifs applicables à ces essais, Berthelot, *Analyse des gaz*, p. 114, Paris, Gauthier-Villars, 1906.

Dans les analyses d'atmosphères suspectes, il y a un grand intérêt à doser, non-seulement l'oxyde de carbone, mais encore l'acide carbonique, dont la présence en quantité anormale est souvent significative. Aussi avons-nous l'habitude de faire en même temps ces deux dosages. L'appareil est alors ainsi constitué :

Une fontaine à mercure déplace lentement le gaz à analyser, qui est contenu dans un flacon à robinets de 4 litres. Au delà de ce flacon est un robinet à trois voies ; l'une des branches de ce robinet sert, à la fin de l'expérience, à faire passer un courant d'air pur pour balayer les gaz restant dans les diverses parties de l'appareil. L'air traverse très lentement d'abord deux flacons laveurs à SO^4H^2 concentré, puis un tube laveur de Winkler contenant aussi SO^4H^2, puis deux gros tubes en U à ponce sulfurique ; ainsi desséché, il traverse un tube de Liebig contenant de la lessive de potasse et un tube en U contenant de la potasse solide. Ces deux derniers tubes sont pesés très exactement avant et après l'expérience, avec les précautions d'usage pour ces sortes d'opérations, précautions sur lesquelles il est inutile d'insister ici. La différence des deux pesées donne le poids de l'acide carbonique.

Après les tubes à potasse, le gaz traverse une colonne d'acide iodique en grains, chauffée à 100° par la vapeur d'eau ; nous disposons cet acide iodique entre deux tampons de coton de verre, dans le tube intérieur d'un petit réfrigérant de Liebig où l'on fait circuler, au lieu d'eau, un courant de vapeur. L'iode produit par la réduction de l'acide iodique, s'il y a de l'oxyde de carbone, est condensé, soit dans du chloroforme sous une couche d'eau, soit dans une solution d'iodure de potassium bien pur ; celle-ci se colore en jaune, et l'on peut, si la dose d'oxyde de carbone est notable, titrer l'iode volumétriquement à l'aide d'une solution très étendue d'hyposulfite de soude.

A la fin de l'opération, il y a lieu de balayer les gaz restant dans les divers tubes ; l'extrémité de l'appareil est reliée à un petit aspirateur à eau, et l'on fait entrer lentement une quantité suffisante d'air pur par l'une des branches du robinet à trois voies dont il a été question plus haut.

(A suivre).

Recherche du mouillage des vins,

Par M. G. Halphen.

M. Blarez vient de publier, pour reconnaître et évaluer le mouillage des vins, de « nouvelles règles » basées sur l'utilisa-

tion des chiffres de l'acidité fixe et de l'alcool, qu'il énumère de la façon suivante :

« 1° *La somme du titre alcoolique + acidité fixe possède une valeur minima qui est en rapport avec le titre alcoolique du vin, puis augmente en même temps que celui-ci, mais non pas d'une même quantité. Cette valeur minima varie avec l'origine des vins*.

« 2° *Le rapport entre le titre alcoolique du vin et son acidité fixe est représenté par un nombre maximum qui est fonction du titre alcoolique, mais qui varie aussi avec l'origine des vins* ».

Par acidité fixe, il entend l'acidité fixe réelle « *diminuée, s'il y a lieu, des majorations apportées par la présence dans le vin d'acide tartrique libre ou ajouté, ou bien s'y rencontrant naturellement, d'acide citrique, ou encore de l'augmentation résultant du plâtrage (0.2 par gramme de sulfate de potasse excédant 1 gr.* ».

Comme la quantité d'acidité fixe d'un vin est fonction de son titre alcoolique, ainsi que je l'ai montré antérieurement (1), cette façon de corriger l'acidité ne peut avoir de valeur certaine que si les opérations du plâtrage et du tartrage à la cuve agissent seulement sur l'acidité sans toucher au degré alcoolique. Or chacun sait qu'il n'en est pas ainsi et que les vinifications plâtrées donnent un rendement en alcool plus grand que le pur jus.

Voici, à titre d'exemple, quelques comparaisons (2) :

	Vin de Lodève	Raisin de Saragosse (3)	Vins de Narbonne I	(grangette)	(manderac)
Vin naturel.	10,5	12,0	7,8	9,8	9,0
Vin plâtré .	11,7	12,8			
Vin tartré .			10,3	10,7	10,6

Il y aurait donc lieu de tenir compte aussi de cette particularité.

D'un autre côté, il ne semble pas convenable de défalquer de l'acidité fixe la totalité de l'acide tartrique trouvé à l'état de liberté ; les aramons analysés par M. Rocques et relatés dans le mémoire auquel je viens de faire allusion étaient souvent riches en acide tartrique libre, et cependant leur acidité fixe était, pour un degré alcoolique déterminé, inférieure à celle d'autres vins, privés d'acide tartrique libre, à tel point que, si l'on admettait les nombres de M. Blarez, plus de 50 p. 100 des aramons préparés

(1) A. GAUTIER, *Analyse et sophistication des vins*, 4e édition.

(2) VILLIERS et COLIN, *Traité des altérations et falsifications des substances alimentaires*.

(3) *Annales de chimie analytiques*.

et analysés par M. Rocques, et dont j'ai reproduit la composition dans mon mémoire, seraient reconnus mouillés. La nécessité de conserver l'acidité fixe ressort aussi nettement des chiffres d'acidité fixe (réduite de l'acide tartrique) donnés par M. Blarez.

Acidité correspondante, d'après M. Blarez :

Degré alcoolique	Petits aramons de plaines et autres	Vins de coupage
—	—	—
8,5	3,0	3,8
8,0	3,0	4,0
7,0	4,0	4,7
6,0	4,5	5,3
5,0	5,0	5,8

D'après ce tableau, on voit que l'écart moyen entre les acidités des aramons et des vins de coupage est environ 0,8, correspondant à 1 gr. 22 d'acide tartrique par litre, et l'on aperçoit que, si l'on n'accepte pas l'acide tartrique naturel, on est dans l'obligation de baisser la moyenne de l'acidité de l'équivalent de 1 gr. 22 d'acide tartrique par litre

Ces remarques étant faites, il est bon de constater que la distinction qui semble résulter de l'emploi du chiffre acidité + 0,7, que j'ai utilisé, et de celui de l'acidité fixe que prend M. Blarez, est uniquement apparente, car il est évident que, si l'on a $\frac{\text{Acide fixe} + 0,7}{\text{Alcool}} = R$, il est aisé d'en déduire par le calcul :

$$\text{Acidité fixe} = [R \times \text{Alcool}] - 0,7.$$

Par conséquent, il n'y a là aucune indication nouvelle.

Je rappelle à cet égard que si, dans mon évaluation, j'ai cru devoir employer, comme acidité, l'acidité fixe + 0,7, cela tient à ce que j'ai utilisé des analyses dans lesquelles l'acidité volatile n'avait pas été déterminée et que tous les vins naturels contiennent de l'acidité volatile ; cette acidité volatile prend naissance pendant la fermentation, ainsi que Béchamp l'a avancé et que nous l'avons constaté nous-même (1) ; or, pour évaluer un *minimum* d'acidité fixe, il convenait de retrancher de l'acidité totale l'acidité volatile *maxima* qu'on peut rencontrer dans les vins bien préparés, et, à tort ou à raison, j'ai cru que 0 gr. 7 était le chiffre à adopter pour cette correction. Dans l'analyse des vins j'ai, au contraire, indiqué de déterminer l'acidité fixe et de l'augmenter *conventionnellement* de 0,7, et cela uniquement pour que

(1) A. Gautier et Halphen, *Comptes rendus*, 1903, CXXXVI, p. 1.373 et suivantes.

ces indications puissent être comparées aux *5.082 analyses* que j'ai étudiées et qui se rapportent aux différents vins analysés par les auteurs les plus dignes de confiance.

Si maintenant nous examinons les deux moyens proposés par M. le docteur Blarez pour reconnaître le mouillage : somme alcool+acide fixe et rapport $\frac{\text{Alcool}}{\text{Acide}}$, nous constatons que ces deux moyens n'en forment en réalité qu'un seul.

Si, en effet, on nomme D le degré alcoolique, A l'acidité fixe et R le rapport $\frac{\text{Alcool}}{\text{Acide fixe}}$, on a :

$$\frac{D}{A} = R, \text{ d'où l'on déduit } A = \frac{D}{R}$$

c'est-à-dire qu'il suffit de diviser le degré alcoolique par le rapport alcool : acidité fixe pour obtenir la valeur de l'acidité, ce qui est évident, puisque, comme je l'ai indiqué, le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{alcool}}$ représente l'acidité par degré d'alcool.

Ces deux données sont fonction l'une et l'autre, et l'on passe avec la plus grande facilité de celle-ci à celle-là au moyen d'une simple multiplication.

Or, dans une précédente étude (1), j'ai montré, au moyen de courbes, comment varie l'acidité par rapport à l'alcool, non seulement avec le degré alcoolique, mais encore avec l'origine de la vendange et j'ai appelé l'attention sur la possibilité que donne la connaissance de ces variations pour reconnaître le degré alcoolique que doit posséder le vin s'il n'a pas été mouillé. Il est clair que, connaissant le degré alcoolique D du vin avant mouillage (reconnu par le procédé que j'ai indiqué) et le degré d fourni après mouillage, par l'analyse directe, la quantité d'eau ajoutée p. 100 est évaluée avec une approximation suffisante par la relation :

$$100 - \times \left(\frac{d}{D} 100\right) \text{ ou } 100 \left(1 - \frac{d}{D}\right)$$

La seule différence qu'il y ait entre le procédé indiqué par M. Blarez et le mien réside en ce qu'il emploie le rapport $\frac{\text{Alcool}}{\text{Acide}}$, alors que j'emploie le rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$, mais il ne s'agit-là que d'un

(1) *Loc. cit.*

rapport inverse, et l'on peut passer aisément de l'un à l'autre par le calcul, puisqu'on a :

$$\frac{\frac{1}{\text{Alcool}}}{\text{Acide}} = \frac{\text{Acide}}{\text{Alcool}}$$

En un mot, il n'y a pas de différence de principe entre ces deux façons de procéder ; elles ne diffèrent que dans l'exposé des résultats et non dans la nature des indications fournies.

Si maintenant on calcule, au moyen de mes courbes, l'acidité fixe des vins, on trouve des nombres qui diffèrent assez fréquemment de ceux de M. Blarez. La raison en est peut-être due à ce que j'ai employé un plus grand nombre de déterminations portant sur des récoltes dues à des années différentes.

Méthode de recherche de l'acide citrique applicable au vin,

Par M. G. Favrel,
Professeur de chimie à l'Ecole de pharmacie de Nancy.

On sait que l'acide citrique, mis en présence de l'acide sulfurique concentré et chargé d'anhydride, se décompose en acide acétone-dicarbonique et acide formique, suivant l'équation :

$$CO^2H - CH^2 - \underset{OH \quad CO^2H}{C} - CH^2 - CO^2H = HCO^2H + CO^2H - CH^2 - CO - CH^2CO^2H$$

Ayant eu dernièrement l'occasion de préparer l'acide acétone-dicarbonique, j'ai été frappé de sa grande sensibilité à l'action de quelques réactifs, et j'ai pensé que, s'il était possible de réaliser pratiquement et commodément la réaction précédente, on pourrait, de la production même de cet acide, conclure à la présence de son générateur, l'acide citrique.

Voici comment il convient d'opérer pour atteindre ce but :

La solution dans laquelle on veut rechercher l'acide citrique est évaporée à siccité, de manière à obtenir un résidu renfermant au moins 5 milligr. d'acide citrique ou de citrate, qui est ensuite introduit dans un tube à essai bien sec, dans lequel on verse 3 cc. de SO^4H^2 concentré (D = 1,84) porté préalablement à 100°.

La réaction commence aussitôt et s'annonce par un dégagement de petites bulles d'oxyde de carbone, résultant de l'action de SO^4H^2 sur l'acide formique produit ; on la termine en maintenant le contenu du tube pendant deux minutes à la température de 80° à 90° ; le liquide est alors refroidi sous un courant

d'eau, puis, à ce moment seulement, additionné de trois fois son volume d'eau, refroidi de nouveau et enfin agité avec 10 cc. d'éther sulfurique privé d'alcool.

L'éther, très soigneusement décanté, puis filtré, donne le plus souvent, par évaporation, des aiguilles d'acide acétone-dicarbonique facilement reconnaissables.

Dans tous les cas, le résidu de l'évaporation est dissous dans 3 cc. d'eau distillée, et, avec la solution ainsi obtenue, on fait la réaction suivante, pour caractériser l'acide acétone-dicarbonique : une partie de cette solution, versée dans 1 cc. de liqueur très étendue de perchlorure de fer neutre (10 gouttes de Fe^2Cl^6 dans 100 cc. d'eau distillée), donne immédiatement une coloration rouge-violacé disparaissant par les acides minéraux.

Dans les cas où la solution primitive contiendrait des formiates ou des acétates, on pourrait rechercher l'acide citrique sans faire subir de modification au mode opératoire précédent, les acides formique ou acétique n'exerçant aucune action sur le chlorure ferrique, pas plus que sur la combinaison ferrique de l'acide acétone-dicarbonique.

Si la solution primitive contenait de l'acide salicylique ou des salicylates, on éliminerait au préalable cette acide par addition d'acide chlorhydrique en excès et agitations réitérées avec l'éther sulfurique.

Enfin, avec la solution d'acide acétone-dicarbonique obtenue comme précédemment, on obtient les réactions suivantes :

1° Avec le chlorure d'or à l'ébullition, coloration violette, production d'or réduit ;

2° Avec le nitrate d'argent ammoniacal à chaud, précipité noir d'argent réduit ;

3° Avec le chlorure de palladium, précipité noir de palladium réduit ;

4° Avec la solution sulfurique de sulfate mercurique, production d'un précipité blanc à froid de sulfate mercureux.

De toutes ces réactions, la seule qui caractérise véritablement l'acide acétone-dicarbonique est celle du perchlorure de fer, les autres pouvant être fournies par les réducteurs en général. Elle est d'autant plus caractéristique que les acides organiques qu'on recherche habituellement en analyse, tels que acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, tartrique, malique, succinique, lactique, oxalique, traités comme précédemment pour la recherche de l'acide citrique, ne donnent jamais de coloration avec Fe^2Cl^6 étendu et neutre. De plus, on peut rechercher, par cette méthode, l'acide citrique en présence des acides précités,

même lorsque ceux-ci se trouvent en très grand excès par rapport au premier.

En opérant rigoureusement comme il a été dit précédemment, on peut encore caractériser l'acide citrique dans une prise d'essai de 2 milligr. d'un citrate soluble ou insoluble.

J'ai pu appliquer cette réaction à la recherche de l'acide citrique dans les vins, en opérant comme il suit : 100 cc. de vin sont évaporés à siccité au bain-marie et repris par 7 cc. d'eau bouillante ; après dissolution presque complète de l'extrait, on ajoute 35 cc. d'alcool à 95°, et le tout est abandonné au repos pendant une demi-heure, puis filtré. Le filtratum est versé dans un vase contenant 0gr.40 d'acétate de calcium dissous dans 5 cc. d'eau.

L'acide citrique, précipité à l'état de citrate calcique, est recueilli sur un filtre, et le précipité ainsi isolé est jeté sur une plaque poreuse.

Le citrate de calcium très impur se dessèche rapidement et se présente finalement sous forme de petites écailles brunes, qui, détachées de la plaque poreuse, permettent de rechercher l'acide citrique d'après la méthode précédente.

En opérant ainsi, on peut caractériser facilement et sûrement 10 centigr. d'acide citrique dans un litre de vin, mais en ne se servant que des indications fournies par le perchlorure de fer neutre et étendu.

Avec les vins qui ne renferment que 5 centigr. d'acide citrique par litre, la réaction est encore visible, mais on ne l'obtient pas toujours.

Enfin, la condition essentielle, pour que la recherche de l'acide citrique puisse réussir, est que la solution éthérée ne soit pas souillée par de l'acide sulfurique encore en suspension, ce qu'on évite facilement en abandonnant cette solution au repos pendant quelques instants avant de la filtrer.

Dosage de la matière grasse dans le lait écrémé,

Par M. R. Lezé.

Le dosage de la matière grasse dans le lait écrémé est assez difficile et délicat, parce que la proportion de matière grasse laissée dans le lait par les écrémeuses mécaniques modernes est excessivement faible : environ 1 gr. par litre.

Cependant ce dosage présente un grand intérêt au point de vue pratique ; il permet de relever et de faire corriger des fautes dans l'écrémage et, par cela même, de réaliser de notables économies.

Nous parvenons très facilement à effectuer un dosage pratique et rapide en écrémant de nouveau, à la température de 40° environ, le lait écrémé additionné préalablement de 20 cc. par litre d'un réactif ammoniaco-sodé préparé comme suit :

Dans un flacon jaugé de 250 cc., on verse de 150 cc. à 180 cc. d'ammoniaque, et l'on y fait dissoudre 20 gr. de soude caustique ; après dissolution, on complète 250 cc.

On ajoute à 3 litres du lait écrémé à analyser, chauffé à 40°, 60 cc. du réactif, et l'on fait passer à très faible alimentation ce lait chaud alcalinisé dans une toute petite écrémeuse du modèle dit *Couronne Mignon*, dont le bol n'a qu'une capacité de 300 cc. à peu près. Après avoir fait passer 1 litre de liquide, un régime régulier d'écrémage s'est établi, et l'on recueille alors la crème qui s'écoule pendant le passage de 1 litre de liquide.

Dans ces conditions, l'écrémage est parfait ; toute la matière grasse est concentrée dans la crème; le sérum n'en renferme plus que des traces insignifiantes.

L'analyse de la crème est d'une exécution très facile par une quelconque des méthodes connues employées en laiterie.

En particulier, le dosage avec l'appareil Gerber se fait dans de très bonnes conditions et donne des résultats satisfaisants.

Sur la recherche du riz dans les farines de blé,

Par M. G. Gastine (1).

Dans le numéro du 15 novembre 1907 des *Annales de chimie analytique*, j'ai cru devoir m'élever contre une critique à mon avis très partiale de M. Eug. Collin, relative au procédé de détermination du riz dans les farines que j'avais présenté à l'Académie des sciences le 28 mai 1906 et qui a été publié dans ce Recueil (1906, p. 281). M. Peltrisot, chef des travaux de micrographie à l'Ecole de pharmacie de Paris, a pris le soin de relever ma réclamation (*Ann. de ch. anal.*, 1898, p. 50) en faisant valoir tout d'abord son entière impartialité.

Je ne doute point de cette impartialité, et, en tout cas, je tiendrai grand compte, dans ma réponse présente, de la bonne volonté qu'a mise le rédacteur de cette nouvelle critique à envisager tous les détails de ma communication.

Je ne puis cependant pas laisser passer sans rectification ce qu'il me fait dire en y insistant très fortement et à maintes reprises. Je n'ai jamais, en effet, présenté mes procédés de recherche du riz comme infaillibles. « *On doit tendre avec effort*

(1) Cet article est parvenu le 8 avril à la rédaction des *Annales*.

« *à l'infaillibilité sans y prétendre* », a dit Malebranche, et cette maxime, que l'illustre Chevreul a reproduite au frontispice de ses études célèbres sur les corps gras, est familière, je pense, à tous les chercheurs. C'est donc m'attribuer sans aucun motif une assurance ridicule que d'imaginer, comme l'a fait M. Peltrisot, une infaillibilité à laquelle je ne prétends nullement.

La réaction dont je me suis servi, ajoute-il, n'est point nouvelle, et il rappelle à cet égard les recherches personnelles qu'il a publiées sur les *Ericacées* et dans lesquelles il a eu l'occasion de faire apparaître le hile de certains amidons contenus dans ces graines en le déshydratant par l'action de l'alcool absolu. Je dois dire que je n'ai eu nulle connaissance de ce travail spécial, qui n'avait point pour objet une recherche relative au blé ou au riz. Mais ceci montre, en tout cas, que M. Peltrisot est bien préparé pour apprécier le bien fondé de ma méthode. J'imagine que si, comme suite naturelle à ses recherches, il avait été amené à appliquer la même réaction à la détermination du riz, il n'aurait pas encouru la critique de M. Eug. Collin.

J'ai précisé nettement dans ma note que la coloration rosée et même parfois bien rouge du hile des grains d'amidon du riz, coloration qui se présente pour les cellules isolées ou pour les parties fragmentaires formées par plusieurs cellules bien transparentes, ne dépendait point des colorants employés, car elle se manifeste même dans le cas où l'on n'emploie aucun colorant. C'était bien, il semble, indiquer qu'il s'agissait d'une illusion d'optique. Dans une note à la Société chimique (4ᵉ série, tome I, 1907, p. 960), j'ai attribué cette coloration à un phénomène d'interférence. M. Peltrisot n'apporte donc, à cet égard, aucune interprétation nouvelle ; il confirme celle que j'avais déjà donnée.

M. Peltrisot reconnaît que la méthode que j'ai décrite est d'une application relativement simple et rapide et que les caractères différentiels pour les préparations microscopiques du blé et du riz ont été obtenus par lui très nettement. Je ne puis que lui savoir gré de cette confirmation. Toutefois, un peu plus loin dans sa note, le même auteur conteste en quelque sorte cette simplicité, d'abord admise, et il épouse, en partie au moins, le reproche de complexité formulé par M. Eug. Collin. Il parle de certains laboratoires où, faute d'un tube à essai et d'un agitateur, la meilleure réaction analytique ne vaut rien. Il est clair que, si un procédé d'analyse doit, pour être reconnu pratique, n'exiger le secours d'aucun matériel, il en existera bien peu qui soient susceptibles de recevoir l'approbation de M. Eug. Collin. Comme il s'agit de recherches microscopiques, ce n'était guère le cas

d'imaginer d'aussi singulières objections, l'instrument principal auquel il est nécessaire de recourir, le microscope, étant à lui seul un appareil très compliqué exigeant par surcroît, pour son maniement, une pratique suffisamment exercée, qui ne s'improvise pas.

M. Peltrisot insiste particulièrement sur la convenance, dans une analyse de farine, de faire toujours la séparation du gluten en recueillant sur un tamis nº 240 les produits du lavage en vue de l'examen microscopique. C'est apparemment parce que la sensibilité de ma méthode m'a permis originellement de me passer de ce processus classique qu'elle a été écartée *ab ovo*. Je répète que rien n'est plus facile que d'examiner aussi par ma méthode les produits du lavage du pâton recueilli sur tamis. Je reconnais très volontiers que, si la recherche exclusive du riz peut être faite sur la farine directement, l'examen des gros gruaux retenus sur le tamis, au lavage du pâton, conduit à des déterminations plus rapides et que, de plus, les enveloppes et téguments des graines retenues sur ce tamis permettent des déterminations d'éléments étrangers, autres que le riz, dont il serait difficile ou même impossible de fixer la nature sans cette séparation préalable.

Mais cet examen microscopique est des plus incertains, pour la recherche du riz, si l'on opère en liqueurs glycérinées, jusqu'ici exclusivement recommandées. A cette observation, que je renouvelle, rien n'a été objecté. C'est là, cependant, le point capital à trancher, si l'on tient à rendre la recherche du riz plus facile et plus sûre.

« Si l'on applique, dit M. Peltrisot, le procédé Gastine à la « farine de blé pure, on voit très nettement que les petits grains « d'amidon présentent le même hile punctiforme sombre et « feraient conclure à la présence du riz, si la forme et la dispo- « sition des grains n'étaient un peu différentes. Si l'on doit faire « intervenir ces deux caractères, cela prouve l'insuffisance du « premier. »

Je tiens à relever cette critique beaucoup plus spécieuse et tendancieuse que réelle. En effet, les grains amylacés du blé ne présentent qu'exceptionnellement un hile distinct. Les rares petits grains anguleux qui appartiennent à cette céréale n'offrent point de hile. Or, ce sont ces derniers seulement qui, par leur forme, pourraient être confondus avec des grains isolés de riz. Les grains amylacés gros et moyens du blé, de forme discoïde, qui parfois présentent un hile, n'ont avec le riz aucune ressemblance possible.

Pour le riz, les ponctuations des hiles offrent une netteté toute particulière qui exclut, d'ailleurs, une erreur du genre de celle que signale à tort M. Peltrisot. Aussi ce caractère, même pris isolément, offre-t-il une grande valeur. Enfin, la disposition si régulière des grains amylacés du riz dans les cellules isolées ou dans les fragments comprenant plusieurs de ces cellules, donne, par le dessin très symétrique des ponctuations, un caractère d'aspect tout à fait spécial, qui ne permet aucune confusion avec les assemblages des granules amylacés des grains du blé. Il n'existe vraiment aucune raison plausible pour déclarer le caractère dû à l'apparition du hile insuffisant pour le riz, lorsque s'y rattache aussi étroitement celui de la disposition régulière de l'amidon dans les cellules et groupes de cellules entraînant une symétrie correspondante pour ces ponctuations.

« D'autres amidons, ajoute M. Peltrisot, présentent, comme le « reconnaît M. Gastine, le même caractère (l'apparition du hile), « et, parmi ces amidons, que M. Gastine ne signale pas tous, il « en est un, celui de l'ivraie, qui peut jouer aux experts de bien « vilains tours. »

Presque tous les amidons composés montrent, en effet, un hile plus ou moins distinct lorsqu'on les soumet à la déshydratation. J'en ai observé un grand nombre, mais non pas tous sans doute, car il est difficile de réunir, en vue d'une telle étude, les échantillons nécessaires. Mais j'ai examiné ceux qui peuvent être rencontrés dans les farines de blé, et tous, même celui de l'ivraie, présentent, après le traitement que j'ai décrit, des caractères microscopiques différentiels suffisants pour permettre une définition correcte, évitant toute confusion avec le riz.

Sans doute, dans une observation trop superficielle, on peut confondre les cellules d'amidon composé de l'ivraie avec les cellules isolées du riz, quoiqu'elles diffèrent très notablement d'aspect. Les cellules de l'ivraie montrent des hiles grisâtres et ternes, beaucoup moins marqués et moins nets que ceux du riz. Ces cellules sont toujours isolées et présentent une forme plus ou moins régulièrement ronde ou elliptique. Dans la farine de riz, et par suite dans les farines de froment adultérées par celle-ci, les cellules isolées d'amidon composé du riz, qui pourraient ressembler à l'ivraie, sont relativement rares. Les grains d'amidon sont rares aussi. Les éléments qu'on rencontre en abondance sont les assemblages de multiples cellules de riz, plaques, fragments épais ou minces, fusiformes parfois, présentant tous des contours irréguliers et anguleux, brisés. Sur tous ces éléments apparaissent les ponctuations symétriquement régulières

des hiles, très nettes et très marquées, qu'on distingue à la surface et en profondeur. Or, de tels éléments ne se trouvent pas dans les farines contenant seulement de l'ivraie. On voit donc que la confusion est peu à redouter, sinon par une insuffisance notoire d'examen ou une très imparfaite connaissance des éléments à rechercher. Les cellules d'amidon composé de l'ivraie pourraient être, dans une farine, bien plus facilement confondues avec celles de l'avoine, où les hiles sont encore moins distincts que pour l'ivraie, qu'avec celles du riz.

M. Peltrisot rappelle l'erreur de deux experts s'accordant pour trouver du riz dans une farine qui en était exempte, mais qui renfermait de l'ivraie. Cette anecdote confirme ce que j'ai dit déjà sur l'insuffisance des méthodes appliquées et recommandées jusqu'ici pour la recherche du riz.

Résulte t-il, de tout ce qui précède, que j'aie déclaré indirectement ma méthode d'examen comme infaillible. ainsi que l'a imaginé M. Peltrisot. Nullement ; et la meilleure preuve que je puisse lui en donner, c'est que, après une première communication faisant l'objet de la méthode qui a subi les critiques de MM. Collin et Peltrisot, j'en ai présenté, avant l'existence de ces critiques, une autre le 7 janvier 1907 (voir ce Recueil, 1907, p. 85), dont la base est différente, estimant ainsi qu'il y avait profit à opérer des recherches avec des procédés différents, simultanément mis en usage.

Je suis sur ce point parfaitement d'accord avec M. Peltrisot en disant qu'il convient d'utiliser, dans une expertise, tous les moyens d'investigation possibles. J'ai eu bien plus souvent à immuniser des farines accusées ou soupçonnées de renfermer du riz qu'à en inculper. Tous les experts savent, je pense, que la première règle en matière d'expertise est de n'accuser qu'à bon escient, après avoir accumulé preuves sur preuves par l'emploi de méthodes différentes aboutissant au même résultat.

J'avoue ne pas du tout saisir le sens de la phrase ultime que renferme la note de M. Peltrisot. Plutôt que de l'interpréter d'une manière incorrecte, je préfère m'abstenir de toute observation.

J'espère que les explications que j'ai été amené à fournir ici clôtureront une polémique qui n'a pour moi rien d'attrayant, quoique M. Peltrisot estime, avec une impartialité qu'avec bonne humeur j'admire, que j'en ai fait un énergique plaidoyer *pro domo*. Je me suis tout simplement défendu contre une appréciation manquant de rectitude. C'est non-seulement le droit, mais aussi le devoir de chacun de défendre un travail, s'il offre tant

soit peu d'intérêt, et de protester contre des jugements erronés.

D'ailleurs, M. Peltrisot, qui me reproche si mal à propos cette publicité que je n'ai point cherchée, ne se fait-il pas lui aussi, inconsciemment sans doute, avocat *pro domo* en citant son travail sur les *Ericacées*, qui lui aurait fait découvrir le principe même de la méthode dont j'ai fait une application spéciale. Je me garderai cependant de lui faire le moindre grief pour cette citation que je trouve au contraire fort opportune. Je n'ai point, en effet, la prétention d'avoir découvert une réaction nouvelle. J'ai été conduit, au cours d'essais poursuivis dans diverses directions, à appliquer la dessiccation, et c'est seulement en observant les effets très remarquables de cette opération sur les préparations examinées que j'ai pu régler une technique favorable pour obtenir aisément les mêmes résultats. Je ne me suis nullement préoccupé jusqu'ici de rechercher les antériorités peut-être lointaines que comporte cette réaction.

Détermination qualitative rapide du nickel en présence de tous les éléments non précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

La recherche qualitative du nickel en présence de tous les éléments non précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide, y compris le cobalt, est un problème certainement ardu ; il peut être résolu en quelques minutes par la méthode suivante : la solution est concentrée, neutralisée en partie, si elle est trop acide, additionnée d'un très grand excès de molybdate d'ammonium en solution saturée et bouillante (il faut 25 à 40 gr. de sel par essai) ; on agite, et l'on refroidit ; on filtre à froid ; sur le filtre restent le nickel, le fer, le chrome, le zinc, l'alumine, les alcalino-terreux, un peu de manganèse et d'uranium ; en solution se trouvent tout le cobalt, le magnésium, l'uranium, les alcalis, etc.

On jette le filtre dans une solution chaude d'ammoniaque, après l'avoir lavé avec une solution froide et saturée de chlorure d'ammonium ; le nickel et le zinc entrent en solution ; tous les autres éléments se précipitent ; on filtre. Si la proportion de nickel est un peu notable, le liquide filtré est bleu ; s'il n'est pas coloré, on ajoute un grand excès de potasse ; on chasse les sels ammoniacaux par la chaleur en concentrant un peu la solution, et l'on ajoute à froid du brome ; une coloration noire, qui apparaît fort nettement sur la porcelaine, caractérise même de très

faibles quantités de nickel ; on peut remplacer le brome par le persulfate d'ammonium. Il faut un très grand excès de potasse.

A propos d'une note de MM. Grosman et Schuck sur le dosage du nickel,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (n° 1, t. III, p. 14), MM. Grosman et Schuck critiquent la méthode de recherche et de dosage du nickel que j'ai récemment fait connaître. Suivant ces auteurs, la réaction ne serait pas nouvelle, ayant été étudiée par Marqwald, qui aurait indiqué l'action des molybdates neutres et acides sur les sels de cobalt et de nickel (l'indication bibliographique ne porte pas de date), et, selon ces auteurs, il n'est question que de molybdates, alors que j'ai eu grand soin d'indiquer qu'il se fait des molybdates doubles. Au reproche des auteurs que « ce n'est pas là une réaction propre « et sensible pour la recherche de traces de nickel dans les sels « de cobalt », je ferai remarquer que la réaction a une sensibilité telle que chicaner sur le « propre et sensible » c'est s'éloigner un peu trop de la réalité, et que je n'ai nullement, comme M. Tschgaeff, la prétention d'évaluer le précipité sensible donné par un millionième de nikel, car c'est de la chimie un peu trop théorique.

Suivant les mêmes auteurs, « un autre grand défaut de la « méthode est la précipitation simultanée du cobalt trivalent... « Il n'est pas correct de dire que ces sels peuvent être changés « généralement sans difficulté en dérivés du cobalt bivalent ». J'ai indiqué dès le début ce léger inconvénient, faisant remarquer qu'il est toujours facile de passer du sel de cobalt trivalent au sel bivalent, et j'estime que ce sont les auteurs précités qui s'éloignent un peu de la réalité.

Quant à la précipitation du molybdate bleu de cobalt, j'ai aussi signalé cette cause d'erreur et indiqué le remède. Les critiques de ces auteurs n'ont donc aucune valeur et n'ont eu d'autre but que de mettre en évidence leur propre procédé à la dicyanodiamidine, sans doute excellent.

Compte rendu du 3e Congrès national d'industrie laitière,

Par M. S. de Raczkowski.

Le Congrès s'est tenu les 16, 17 et 18 mars 1908 à la salle de la Société nationale d'horticulture, sous la présidence de M. Viger,

sénateur, ancien ministre de l'Agriculture, assisté des membres du bureau de la Société française d'encouragement à l'industrie laitière, de MM. P. Rouvier et Noël, sénateurs, Disleau et L. Cornet, députés, Rippert, Martin, vice-présidents, Moussu, secrétaire général, Dayné, Collet. Avaient également pris place au bureau MM. le baron Peers, président de la Fédération internationale de la laiterie, et Gedoelst, secrétaire ; M. le baron Collot d'Escury, président de l'Association générale des laiteries coopératives de Hollande, etc., etc.

Les séances ont été très suivies, et de nombreux rapports ont été présentés. Quelques-uns d'entre eux, ayant pour objet la définition d'aliments purs, ont soulevé des discussions fort animées. Ce sont ceux de MM. F. Marre pour le lait, Mazé pour le beurre et le fromage, Me Comby pour l'œuf frais

L'utilisation du froid pour la conservation des produits d'industrie laitière a fait l'objet de rapports très documentés de MM. Dornic pour le beurre et Mazé pour le fromage. Les auteurs fondent de grandes espérances dans l'avenir sur l'application de ces procédés.

L'épuration et l'utilisation des eaux résiduaires de laiterie, questions qui préoccupent depuis longtemps les hygiénistes et les agriculteurs, a été exposée par M. Kayser, qui ne préconise pas de solution unique en ce qui concerne le procédé biologique, l'épandage ou l'irrigation L'auteur pense que les résultats obtenus jusqu'à ce jour par l'un ou l'autre de ces procédés ne sont pas assez nets pour être appliqués partout.

Me Comby a demandé au Congrès de confirmer ce qui avait déjà été demandé au précédent Congrès en ce qui concerne l'importation des jaunes d'œufs liquides et conservés, c'est-à-dire leur dénaturation par la Régie, afin d'éviter qu'ils soient employés pour des usages alimentaires.

M. Martel a montré qu'il était très important d'assainir les sous-produits de laiterie destinés à l'alimentation du jeune bétail et qu'en conséquence il fallait, par tous les moyens possibles, favoriser, dans la lutte contre la tuberculose, la prophylaxie libre, en demandant aux administrations locales ou départementales d'accorder des primes à ceux qui s'engageraient à combattre la tuberculose suivant un programme comportant l'assainissement obligatoire des sous-produits. Parmi les rapports présentés, citons encore ceux de M. Sidersky sur l'emploi de l'automobile pour le transport du lait ; de M. Voitellier sur la reconstitution des races locales indigènes appropriées au sol et au climat ; de M. Sagnier sur la revision des tarifs douaniers,

en ce qui concerne la poudre de lait; de M. René Guérault sur les transports, etc., etc.

Le ministre de l'Agriculture s'était fait représenter à la séance de clôture par M. Dop, chef adjoint de son cabinet. M. Arloing, directeur de l'Ecole nationale vétérinaire de Lyon, et M. Vallée, professeur à l'Ecole d'Alfort, y ont fait des conférences fort intéressantes sur la tuberculose et les maladies des porcs, et un certain nombre de vœux et résolutions ont été adoptés, ainsi que les définitions suivantes pour les aliments purs :

Le *lait pur* est le produit intégral, non adultéré et non altéré, de la traite totale et ininterrompue d'une femelle laitière bien portante, bien nourrie et non surmenée.

Le *beurre pur* est le mélange de glycérides (matières grasses) qu'on obtient par le barattage du lait *pur* ou de la crème issue du lait *pur*, acidifiés par les ferments lactiques.

Le *fromage pur* est le produit qu'on obtient en coagulant, par la présure ou par la fermentation lactique, la caséine du lait mélangé à une quantité variable de matières grasses empruntées exclusivement au lait.

L'*œuf frais* est celui qui, au mirage, ne décèle aucune déperdition d'eau et aucune trace de décomposition.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Benzène commercial contenant des composés réagissant sur l'indol. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1908). — On rencontre des benzènes commerciaux, des toluènes et des xylènes qui contiennent des principes donnant avec l'indol les mêmes réactions que le réactif d'Ehrlich, la vanilline et l'aldéhyde cinnamique.

Ces principes ne sont pas de nature thiophénique, attendu qu'on n'obtient pas la coloration caractéristique avec du benzène pur additionné de thiophène.

Les substances mères de la matière colorante sont enlevées par agitation du benzène avec l'eau et sont vraisemblablement de nature aminée. Si on ne les trouve plus dans le benzène ayant subi les traitements nécessaires pour les priver de leur thiophène, c'est que les procédés employés utilisent des acides qui se combinent auxdites substances et les séparent de l'hydrocarbure.

Recherche de l'indol par la réaction d'Ehrlich. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1908). — La réaction d'Ehrlich, pour la recherche de l'indol, consiste en une coloration rouge plus ou moins violacé que donne une solution alcoolique d'indol avec la diméthylamino-benzaldéhyde ; le produit qui se forme, et qui résulte de la condensation de l'indol avec la diméthylamino-benzaldéhyde, présente, dans la région jaune-vert du spectre, deux bandes d'absorption d'inégale intensité.

Si l'on veut caractériser l'indol en solution benzénique, ce qui se produit lorsqu'on recherche l'indol dans les matières fécales, on obtient une réaction analogue en ajoutant, à 10cc. de la solution benzénique d'indol, 2cc. d'une solution alcoolique à 5 p. 100 de diméthylamino-benzaldéhyde et 1/2cc. d'HCl. La portion chlorhydrique se rassemble par repos, au fond du tube, en un liquide rouge-violacé qui présente le spectre ci-dessus signalé.

La réaction est plus nette si l'on agite les 10cc. de benzène avec 1 à 2cc. d'HCl ; en présence de l'indol, la couche acide se colore en jaune plus ou moins foncé ; par addition d'eau ou d'alcool, la teinte passe au rouge-carmin ou violacé, et le spectre indiqué peut être également observé.

Recherche de l'indol par la réaction de Legal. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1908). — La réaction de Legal, pour la recherche de l'indol, consiste en une coloration violette que donne ce corps au contact du nitro-prussiate de sodium ; mais les auteurs ne donnent généralement que peu de renseignements concernant la technique à suivre. En réalité, cette réaction ne se produit que si l'on alcalinise par 1 goutte de lessive des savonniers le mélange des deux solutions aqueuses d'indol et de nitroprussiate de sodium. La coloration qu'on obtient dans ces conditions n'est pas stable et devient rapidement vineuse. La réaction réussit mieux si, après avoir alcalinisé le liquide, on le sursature par l'acide acétique ; on obtient alors une coloration d'un beau bleu-céleste, très caractéristique, qui permet de déceler nettement 1 milligr. d'indol dissous dans 1 litre d'eau.

Aldéhyde cinnamique et vanilline réactifs de l'indol. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1908). — Ehrlich a proposé d'identifier l'indol à l'aide de la diméthylamino-benzaldéhyde ; cette substance est d'un prix élevé, et il n'est pas facile de s'en procurer.

M. Denigès a constaté qu'on peut la remplacer par d'autres composés organiques, tels que les aldéhydes aromatiques et fur-

furoliques, ainsi que les dérivés propényliques ou allyliques. Les corps qui donnent les meilleurs résultats sont l'aldéhyde cinnamique et la vanilline, dont la sensibilité égale celle du réactif d'Ehrlich.

Pour leur emploi, on se sert de solutions alcooliques à 0gr.20 pour 100 cc. d'alcool ; on prend 1/2 ou 1 cc. de cette solution, qu'on ajoute à 5 cc. de la solution alcoolique d'indol à examiner ; on verse ensuite dans le mélange la moitié de son volume au moins, soit 3 cc. d'HCl pur (D = 1,17), et l'on agite. Avec la vanilline, il se produit une coloration rouge éosine ou grenadine, présentant, dans le vert, une large bande d'absorption débordant sur le bleu.

Avec l'aldéhyde cinnamique, la coloration est jaune plus ou moins foncé.

Lorsqu'il s'agit de solutions benzéniques d'indol, on en agite 10 cc. avec 2 cc. d'HCl pur, après addition de 1/2 cc. de solution alcoolique à 0gr.20 p. 100 de vanilline ou d'aldéhyde cinnamique.

A propos du dosage de l'acidité des vins et de la somme alcool-acide. — M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1908. — Nous avons signalé dans ce Recueil, 1907, p. 367), une méthode de dosage de l'acidité des vins, dans laquelle M. Guérin s'était proposé de déterminer celle-ci après décoloration préalable du vin par un traitement à l'acétate mercurique. Sous l'influence de ce réactif, il se sépare du vin une laque qui le dépouille des substances tanniques et azotées qu'il renferme, ce qui abaisse très notablement le taux de l'acidité totale et celui de l'acidité fixe. M. Guérin a dû, pour utiliser la méthode et la mettre en concordance avec la règle alcool-acide établie par M. A. Gautier, effectuer de nombreux dosages comparatifs sur quelques vins naturels de provenance authentique et sur beaucoup de vins marchands de bon aloi.

Il résulte de ce travail que le nombre 11,4 est celui qui correspond sensiblement au nombre 12,5 de M. A. Gautier et devra, par conséquent, lui être substitué chaque fois que la méthode sera mise en œuvre. Pour les vins d'Aramon, ce nombre pourra s'abaisser jusqu'à 10,6, correspondant sensiblement à celui de 11,5 indiqué par M. A. Gautier.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle forme de colorimètre. — M. GEORGES STEIGER (*Journ. of amer. chem. Society*, 1908, p. 215). — Ce nouveau colorimètre consiste à déterminer le rapport de l'épaisseur d'une couche liquide colorée avec une autre couche liquide de composition connue. Dans beaucoup de colorimètres au contraire, on dilue le liquide à examiner de façon à l'amener à une teinte comparable à un liquide type ; cette façon de procéder ne peut pas être appliquée à toutes les déterminations colorimétriques ; car, avec certaines substances colorées, la dilution ne change pas seulement l'intensité de la coloration, mais aussi la coloration elle-même, et il est impossible alors de trouver un terme de comparaison.

L'instrument qui va être décrit a été imaginé par l'auteur pour déterminer la variation de teinte d'un sel suroxydé de titane dans la recherche du fluor, et, dans ce cas, il a donné toute satisfaction.

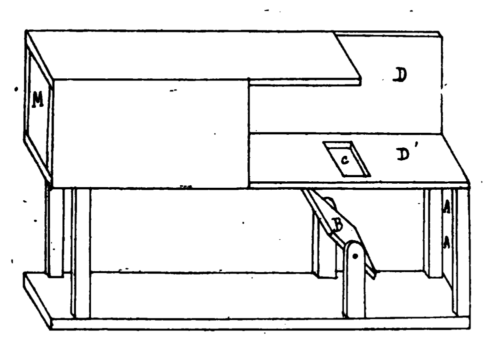


Fig. 1.

Cet appareil se compose de deux boîtes en bois, dont l'intérieur a été noirci. L'une de ces boîtes, représentée par la figure 1, est montée sur quatre pieds ; entre les deux pieds situés sur la partie droite, se trouve un verre dépoli à grain fin A A, qui reçoit la pleine lumière du jour et la tamise sur un miroir B, qui peut pivoter sur lui-même, de façon à renvoyer cette lumière perpendiculairement à travers l'ouverture C.

La seconde boîte, représentée par la figure 2, porte, sur la planche qui en forme le fond inférieur, deux rainures parallèles, dans lesquelles peuvent se mouvoir, en avant et en arrière, deux sortes de cuvettes en verre C C, au-dessous desquelles est disposée

une ouverture E, qui reçoit la lumière réfléchie par le miroir B de la figure 1. Ces cuvettes en verre ont environ 15 centim. de longueur sur 2 centim.5 de largeur et 5 centim. de hauteur. Sur le fond de chacune de ces cuvettes et extérieurement, on a gravé une échelle dont l'unité la plus convenable a été reconnue être le millimètre. F F' sont des tubes de verres qui portent des miroirs G G', fixés sous un angle de 45°. Ces tubes sont mobiles de bas en haut, ce qui permet de retirer les cuvettes en verre; on peut de plus enlever complètement ces tubes en manœuvrant les pinces R R' qui les soutiennent, et cela dans le but de nettoyer les miroirs. En position normale, ces tubes doivent être descendus dans les cuvettes, de façon que les bords des miroirs touchent le fond de celles-ci. Lorsqu'on procède à une détermination colorimétrique, l'ensemble du dispositif de la figure 2 est placé dans la partie D D' représentée sur la figure 1, et l'observation est faite par l'ouverture M (fig. 1).

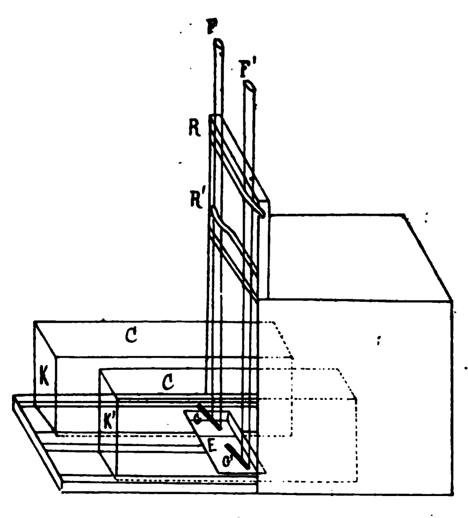


Fig. 2.

Il est tout à fait essentiel que les miroirs soient placés sous un angle exact de 45°, de sorte que tous les rayons lumineux arrivant par le fond des cuvettes soient réfléchis perpendiculairement aux côtés KK' des cuvettes, après avoir traversé les couches liquides colorées.

Les miroirs G G' sont constitués par de simples miroirs ordinaires ; leurs surfaces réfléchissantes étant la partie supérieure G H (fig. 3), la lumière réfléchie par le miroir B doit donc traverser l'épaisseur du verre avant de frapper la surface réfléchissante. La marche des rayons lumineux dans l'appareil s'opère

comme suit (fig. 3) : un rayon lumineux, pénétrant dans le verre du miroir au point N, traverse celui-ci jusqu'en *h*, et là il est réfléchi en *t* et suivant une direction *t w* ; du point *t* au point *w*, ce rayon traverse la solution colorée ; la distance entre ces deux points est donc celle qui doit être mesurée. Pour faciliter cette

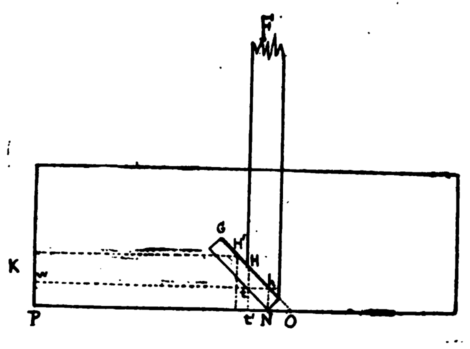


Fig. 3.

mesure, on marque sur les miroirs, près de leur bord extérieur, un point H, qui peut être vu dans la même ligne de vision que l'échelle gravée sur la cuvette. En regardant par K, ce point est observé en *t'* directement sur l'échelle, et, comme la distance *t'* P est égale à *t w*, la distance cherchée peut être lue directement. Le point H ne doit pas être pris arbitrairement, mais doit être mesuré avec assez de précision sur le dos du miroir ; sa distance de la base de ce dernier représente trois fois l'épaisseur du miroir. Dans le cas où l'on emploie un miroir dont l'épaisseur est petite, il est nécessaire de modifier la position du point H et de reporter celui-là plus haut, en H' par exemple, cela dans le but d'une lecture plus facile ; il est alors nécessaire de faire une correction, qui est proportionnelle au déplacement par rapport au point H.

Les cuvettes en verre employées dans cet appareil peuvent se trouver dans toutes les maisons de fournitures pour laboratoires ; la graduation doit en être faite au laboratoire même. Les supports F F sont constitués par des tubes de verre à parois épaisses d'environ 1 centimètre de diamètre extérieur.

Les miroirs sont choisis dans les meilleurs verres à glace ; leurs côtés supérieurs et inférieurs doivent être noircis ; ils sont fixés à l'aide du baume de Canada aux tubes de verre dont l'extrémité a été rodée, puis recouverts sur leurs dos d'une couche de paraffine. Cette matière a été reconnue comme celle répondant le mieux aux multiples exigences des déterminations colorimétriques.

Dans le cas où la paraffine serait attaquée par le liquide à examiner, il faudrait la remplacer par une substance non atta-

quable. Il est bon de remplacer les miroirs de temps en temps, car il n'est pas possible de protéger suffisamment la couche argentée des miroirs sur leurs bords, qui sont altérés par les diverses solutions examinées.

La comparaison de deux solutions est faite en versant dans une des cuvettes une solution de concentration connue, tandis que l'autre solution, de concentration inconnue, amenée à un volume défini, est versée dans l'autre cuvette. La première est placée à gauche dans l'appareil, à un point convenable suivant l'intensité de la solution colorée qu'elle contient ; la seconde, disposée à droite, est avancée ou reculée jusqu'à ce que, par l'ouverture M de l'appareil, les deux miroirs apparaissent être sous la même intensité d'éclairage.

Les concentrations des deux solutions colorées étant inversement proportionnelles à l'épaisseur des liquides examinés, en remplaçant dans la formule suivante les lettres par les valeurs connues, on peut déterminer la valeur inconnue.

Soit R la distance lue de la cuvette contenant la solution connue possédant une concentration C et r la distance de la cuvette contenant la solution de concentration inconnue c, on a :

$$c = \frac{RC}{r}$$

H. C.

Dosage de petites quantités de fluor. — M. GEORGES STEIGER (*Journ. of am. chem. Society*, 1908, p. 219). — Le dosage du fluor dans quelques substances, les roches, par exemple, exigeant au préalable une fusion avec un carbonate alcalin pour rendre le fluor soluble, n'est pas seulement une opération difficile, mais aussi le résultat final est loin d'être satisfaisant.

Lorsque la proportion de fluor n'est que de 0,1 p. 100, les résultats obtenus sont négatifs avec la méthode de Berzélius, la seule cependant qui soit ordinairement employée.

La méthode qui va être décrite repose sur la propriété bien connue que possède le fluor de faire disparaître la couleur jaune qui se produit lorsqu'on oxyde avec l'eau oxygénée une solution contenant du titane.

Une solution de volume défini contenant du fluor, dont on veut connaître la proportion, est additionnée d'une quantité connue de titane ; on la compare dans un colorimètre avec une seconde solution contenant la même quantité de titane par centimètre cube, et l'*effet décolorant* est déterminé. De l'intensité de la décoloration on peut calculer la teneur en fluor.

Des traces de fluor, équivalentes à quelques centièmes p. 100, sont aisément caractérisées, et la teneur approximative peut en être déterminée avec la méthode dont le principe a été indiqué

plus haut. Avec quelques dixièmes p. 100 de fluor, la méthode paraît plus exacte encore, et, si la quantité de fluor dépasse 2 p. 100, les résultats sont tout à fait comparables, comme exactitude, avec les méthodes habituellement employées. Il était difficile d'espérer trouver une méthode colorimétrique qui, n'utilisant que quelques milligrammes de substance, puisse être comparée comme exactitude aux méthodes gravimétriques, qui employent de grandes quantités de substance avec une teneur importante en fluor.

Description de la méthode — Dans les roches, minerais, etc., qui ne contiennent que quelques dixièmes p. 100 de fluor, on en prend 2 gr., qu'on pulvérise aussi finement que possible; la poudre obtenue est mélangée avec 4 ou 5 fois son poids du mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, et ce mélange est fondu. Dans le cas des roches peu siliceuses, il est nécessaire d'ajouter 50 p. 100 de silice par rapport à celle que la substance peut contenir.

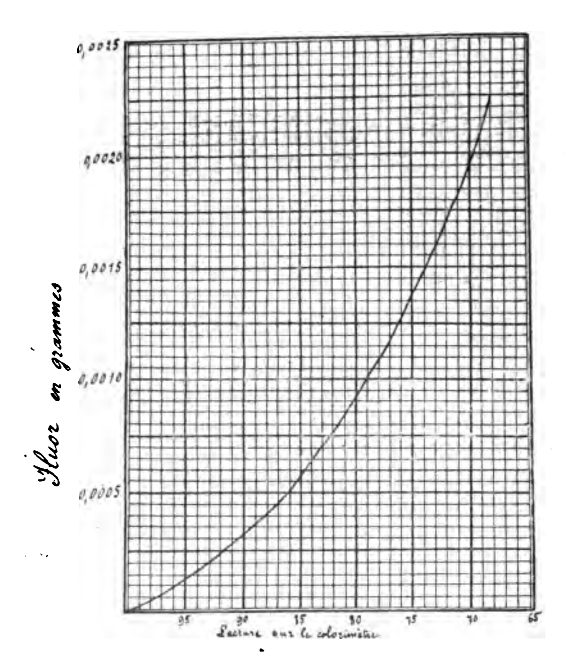
Le mélange fondu est traité par l'eau ; toute l'alumine et une grande partie de la silice sont séparées par addition de carbonate d'ammoniaque et chauffage au bain-marie pendant 15 à 20 minutes ; on laisse refroidir la solution pendant une heure environ, et l'on filtre; le filtratum est évaporé à un petit volume (25 ou 30cc.) et filtré une seconde fois, afin d'obtenir une liqueur parfaitement limpide, condition absolument nécessaire pour pouvoir déterminer sûrement la comparaison de la coloration dans le colorimètre. Après ce dernier traitement, la solution est entièrement exempte d'alumine et ne contient plus qu'environ 25 milligrammes de silice, quantité insuffisante pour modifier la réaction avec le sel de titane.

La solution est alors versée dans une fiole jaugée de 100 cc. ; on y ajoute SO^4H^2 jusqu'à réaction neutre, en ayant soin de ne pas en mettre un excès, et l'on agite afin d'éliminer l'excès d'acide carbonique ; après cette opération, on rend la solution franchement acide. Avant l'agitation, il est nécessaire que la liqueur soit neutre, car, si elle était acide, par l'agitation l'acide carbonique pourrait entraîner quelques traces de fluor ; en tenant compte de cette observation, on n'a à craindre aucune perte, même légère, de cet élément. Si le fluor est en quantité importante dans la substance à essayer, une partie aliquote de la solution doit être prise, de façon qu'elle ne contienne pas plus de 2 ou 3 milligrammes de fluor ; 20 cc. d'une solution titrée de sulfate de titane contenant 0,0001 de TiO^2 par cc. sont mélangés avec la solution précédente, puis on ajoute 2 ou 3 cc. d'eau oxygénée, et l'on complète avec de l'eau à un volume déterminé (100 cc.). Cette solution est maintenant comparée dans un colorimètre avec une liqueur type préparée en employant 20 cc. de la solution titrée de titane, additionnée de 2 ou 3 cc. d'eau oxygénée

et amenant le volume du mélange à 100cc. avec de l'eau distillée.

Les deux solutions précédentes contiennent donc la même quantité de titane par cc. et devraient présenter la même coloration, mais celle qui contient le fluor possède une coloration moins intense, phénomène dû à l'effet décolorant du fluor sur le sel de titane oxydé par l'eau oxygénée. La proportion de fluor n'est pas proportionnelle à la décoloration obtenue ; mais, en se référant à la courbe représentée par la figure ci-contre, la proportion de fluor peut être déterminée suivant une décoloration donnée.

Les deux solutions sont donc examinées dans un colorimètre ; celui qui convient le mieux est celui qui a été inventé par le



même auteur (voir ce Recueil, p. 191) et le rapport de leur intensité de coloration est noté. Supposons que ce rapport soit de 100 à 85, ce qui indique que le fluor a décoloré une proportion de titane égale à 15 p. 100 du montant total de ce composé ; en cherchant sur le graphique ci-dessus le point où la ligne verticale 85 touche la courbe, on trouve une ligne horizontale qui indique en ordonnée la teneur directe en fluor, soit ici un peu plus de 0gr.0005.

Préparation des réactifs. — Solution de titane. — Une certaine

quantité de fluorure double de titane et de potassium est dissoute dans l'eau, et un grand excès de SO^4H^2 y est ajouté ; on évapore ce mélange jusqu'à apparition de fumées blanches ; on laisse refroidir ; on ajoute de l'eau, puis on recommence l'évaporation ; ces évaporations et refroidissements successifs sont faits à plusieurs reprises, afin d'assurer le dégagement complet du fluor ; finalement, on dilue avec l'eau, et le contenu en titane est déterminé en précipitant le titane dans un volume mesuré de la solution, et cela avec AzH^3, et pesant ensuite à l'état de TiO^2 ; on dilue la solution de façon qu'elle contienne 0 gr.0001 de TiO^2 par cc. ; à celle-ci on ajoute suffisamment de SO^4H^2 pour avoir une solution à 3 p. 100 de ce composé.

Solution de fluor. — 1 gr.236 de fluorure double de potassium et de zirconium est dissous dans un litre d'eau ; 1 cc. de cette liqueur contient 0 gr.0005 de Fl.

H. C.

Dosage des chlorates, bromates, iodates et periodates au moyen de la formaldéhyde, du nitrate d'argent et du persulfate de potassium. — MM. BRUNNER et MELLET (*Journal suisse de pharmacie* du 15 février 1908). — La méthode proposée par les auteurs, pour la détermination volumétrique des chlorates, bromates, iodates et periodates consiste à dissoudre environ 0gr.10 de sel dans 20 cc. d'eau, en ayant soin de couvrir d'un verre de montre le vase dans lequel a lieu la réaction ; on ajoute 10 à 20 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent, 5 cc. d'AzO^3H ($D = 1,4$), 1 gr. de persulfate de potassium et 1 cc. de formaldéhyde.

Pour les iodates et les periodates, il faut employer 2 gr. de persulfate et 5 cc. de formaldéhyde. Pour les chlorates, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit parfaitement limpide ; pour les bromates, les iodates et les periodates, on chauffe sur une petite flamme jusqu'à oxydation complète de la formaldéhyde, ce qu'on reconnaît à la disparition de son odeur. Après refroidissement, on ajoute quelques cc. de solution saturée d'alun ferrique, et l'on titre en retour l'excès de nitrate d'argent avec une solution décinormale de sulfocyanure de potassium.

Les résultats obtenus concordent à peu de chose près avec la théorie.

Comment agit le persulfate de potassium ? On peut admettre qu'il n'agit par aucun des corps qui résultent de sa décomposition (peroxyde d'hydrogène, ozone et bisulfate de potasse), mais que l'acide persulfurique ou ses sels entrent dans la réaction ; l'explication qui paraît la plus simple est celle que Schönbein a indiquée dans sa théorie de la polarisation chimique de l'oxygène, théorie d'après laquelle celui-ci est polarisé négativement dans les ozonides, positivement dans les antozonides. Suivant

Traube, l'acide persulfurique doit être considéré comme un antozonide, qui, dans le cas présent, cède son oxygène en même temps que les acides chlorique. bromique et iodique, considérés comme ozonides, cèdent le leur. Lorsqu'on fait agir du persulfate de potassium sur l'acide iodique, par exemple, il n'y a pas réduction en iodure, mais cette réduction se produit dès qu'on ajoute de la formaldéhyde. L'oxygène de l'ozonide oxyde peut-être alors l'hydrogène, et celui de l'antozonide oxyde le carbonyle de la formaldéhyde, de telle sorte que celle-ci, par son oxydation, fait entrer en réaction à la fois l'acide iodique et l'acide persulfurique.

La réaction peut aussi être activée par l'exothermicité de l'oxydation de la formaldéhyde.

L'hypothèse de la polarisation chimique de l'oxygène expliquerait le pouvoir oxydant très énergique d'un mélange de persulfate et de permanganate de potassium.

Détermination électrolytique rapide du zinc. — M. FRANCIS C. FRARY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1907, p. 2.247). — L'auteur donne une documentation assez complète de la question du dosage électrolytique du zinc. Ses essais ont été faits en prenant comme électrolyte le zincate de sodium. La résistance de cet électrolyte est faible ; on peut opérer sous 5 ou 6 volts. Il a confirmé que la quantité de NaOH peut varier de 2 à 12 gr., mais qu'aux quantités extrêmes le dépôt a une tendance à être spongieux ; il a employé de 7 à 8 gr. Le volume de l'électrolyte variait de 100 à 125 cc.

En soumettant l'électrolyte à une agitation électromagnétique au moyen de l'appareil imaginé par l'auteur (1), on peut précipiter entièrement 0 gr. 1 de zinc en 30 minutes sur une cathode en treillis de nickel avec 4 à 5 amp. On emploie 8 gr. de NaOH dans l'électrolyte qui doit être refroidi.

Pour des quantités de zinc égales ou inférieures à 0 gr. 2, on emploie 4 à 5 amp. pendant 15 minutes, puis 1,5 amp. pendant 20 minutes ; les autres conditions sont les mêmes que ci-dessus.

Il est absolument indispensable d'essayer le liquide électrolysé pour s'assurer de la précipitation complète du zinc.

Il est absolument invraisemblable que, comme l'ont indiqué Exner et Ingham, on puisse arriver à précipiter complètement 0 g. 2 de zinc en 15 à 20 minutes sous 5 ampères. A plus forte raison les résultats annoncés par Miss Langness (précipitation du zinc en 3 minutes sous 10 à 13 ampères) paraissent-ils erronés. E. S.

(1) Voir *Zeits. f. angew. Chemie*, 1907, p. 1.894.

Méthodes d'essai du laboratoire de Stolberg. — M. NISSENSON (*Comptes rendus du IVe Congrès intern. de chimie appliquée*, p. 77). — Au point de vue de l'échantillonnage, M. Nissenson donne quelques indications utiles.

Minerais de plomb. — La composition du flux employé est la suivante :

7 parties de carbone de soude Solvay
6 » borax
1 » tartre

Le tout est tamisé et mélangé. Le minerai à analyser doit être pulvérisé ; on le passe au tamis de 15 mailles par centimètre carré. Pour les minerais de plomb contenant peu de cuivre, antimoine, etc., on pèse 25 gr., et l'on mélange avec une demi-cuillerée de flux ; on introduit dans le creuset de fer chauffé au préalable et contenant 100 gr. de flux.

Aussitôt la fusion tranquille obtenue, on ferme le registre, et on laisse aussi longtemps que la surface reste brillante. Lorsqu'on coule, aucun grain de plomb ne doit rester dans la gangue. S'il y a trop de cuivre ou d'antimoine, le régule est dissous et l'on y dose le plomb.

Minerais d'argent. — 10 gr. de minerai sont traités par 25 gr. de litharge et 25 gr. du flux précédent, le feu étant aussi chaud que possible.

Minerais d'argent par scorification. — Pour opérer de cette manière, le minerai doit contenir au moins 1 p. 100 d'argent. On mélange dans un têt 3 ou 4 fois 5 gr. de minerai avec 10 gr. de plomb pauvre, dont on ajoute encore 25 gr., et l'on recouvre de borax ; on introduit le têt dans le moufle et l'on chauffe fortement ; lorsque le plomb commence à se découvrir, on laisse entrer l'air, et, lorsqu'il est recouvert de scorie, on coule le contenu du têt dans une lingotière.

Dosage de l'or et de l'argent dans les crasses. — On opère au creuset de terre, en employant le flux suivant :

1 partie de salpêtre
1 partie de tartre

Ces deux corps, intimement mélangés, chauffés, pulvérisés, constituent le flux noir.

A 10 gr. de ce flux noir on ajoute 40 gr. de carbonate de soude et 10 gr. de borax. Comme les crasses entraînent avec elles des particules métalliques, on en passe une assez grande quantité au tamis de 40 à 45 mailles au centimètre carré, puis le gros et le menu sont analysés séparément.

Quatre fois 25 gr. de la matière sont mis avec 20 gr. du mélange et 25 gr. de litharge dans le creuset de terre ; on recouvre avec 40 gr. du mélange et enfin une cuillerée de sel de cuisine.

Le creuset est d'abord porté au rouge sombre, puis au rouge blanc. On continue comme de coutume.

P. T.

Recherche quantitative des groupes hydroxyle. — MM. P. DOBRINER et A. OSWALD (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 177). — Th. Zerewitinoff a repris les essais de Tschugajeff, ainsi que ceux de Hibbert et Sudborough, au moyen du réactif de Grignard.

Comme solvant, l'auteur emploie l'éther amylique et la pyridine, séchés sur la baryte et distillés sur la baryte jusqu'à disparition de l'humidité et conservés sur la baryte dans des flacons bien bouchés. La pyridine s'emploie pour les substances peu ou pas solubles dans l'éther amylique.

La solution d'iodure de magnésium et de méthyle est préparée au moyen de 100gr. d'éther amylique desséché, distillé sur le sodium, 9gr.6 de ruban de magnésium et 35gr.5 d'iodure de méthyle, auxquels on ajoute une trace d'iode. Lorsque la réaction est terminée, on fait bouillir encore pendant 1 à 2 heures au bain-marie, au réfrigérant ascendant, puis on chasse l'excès d'iodure de méthyle par distillation. La combinaison magnésienne peut se conserver sans altération pendant 3 à 4 semaines dans des flacons fermés avec des bouchons de liège paraffinés.

Pour effectuer la détermination, on se sert d'un petit ballon dont le col porte une allonge en forme de boule et dans lequel on introduit, suivant le poids moléculaire et le nombre d'hydroxyle, 0gr.03 à 0gr.2 de substance, plus environ 15cc. de solvant ; on ferme le petit ballon, et l'on dissout la substance en agitant soigneusement pour que le liquide ne pénètre pas dans l'allonge ; après installation complète de l'appareil, on introduit dans l'allonge 5cc. d'iodure de magnésium et de méthyle.

Du ballon à réaction part un tube deux fois coudé, qui se relie au robinet fermant en haut l'appareil de mesure ; celui-ci est un tube en verre gradué, rétréci en bas et relié par cette extrémité, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un entonnoir rempli de mercure. Le tube gradué, entouré d'une enveloppe remplie d'eau, et le ballon à réaction doivent être en équilibre de température ; on obtient ce résultat au moyen d'un bain d'eau dans lequel plonge le ballon ; lorsque la température est constante (après 10 minutes environ), on rétablit la pression atmosphérique dans le ballon en ouvrant un instant le robinet à trois voies. L'air du tube gradué est chassé en élevant l'entonnoir à mercure, puis on ferme le robinet ; on mélange par agitation la combinaison organomagnésienne avec la substance dissoute, puis on tourne le robinet, de façon que le tube gradué communique avec le ballon. Aussitôt la réaction terminée, ce dernier est plongé à nouveau dans le bain

d'eau pendant 5 à 7 minutes, et l'on détermine le volume et la température du gaz, ainsi que la pression atmosphérique.

Si l'on emploie l'éther amylique comme dissolvant, le volume des gaz reste constant pour une température constante : si l'on emploie la pyridine, il se produit une augmentation lente du volume, car la pyridine réagit aussi sur l'iodure de méthyle et de magnésium en donnant un dégagement gazeux.

Dans ce cas, il faut employer dans le calcul le minimum du volume. Il faut aussi retrancher de la pression atmosphérique la tension de vapeur de la pyridine (16 mm. à 18°). Le volume du gaz est amené à 0° et 760 mm. de pression. Le pour cent de groupes hydroxyle est calculé d'après la formule :

$$x = (0/0\,\mathrm{OH}) = \frac{0{,}000719 \times V \times 17 \times 100}{16 \times S} = 0{,}0764\,\frac{V}{S}$$

V = volume de méthane lu, ramené à 0° et 760 mm.

S = poids de substance employée.

Pour les substances contenant de l'eau de cristallisation, il faut calculer la teneur en hydrogène actif, puisque l'iodure de méthyle et de magnésium donne également du méthane avec l'eau. Le calcul se fait alors d'après la formule :

$$x = (0/0\,\mathrm{H}) = \frac{V \times 0{,}000719 \times 100}{16 \times S} = 0{,}00449\,\frac{V}{S}$$

N. B.

Différenciation du camphre naturel d'avec le camphre artificiel. — MM. P. DOBRINER et A. OSWALD (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 173). — P. Bohrisch a trouvé dans le chlorhydrate de vanilline un réactif très net : 0gr.05 de camphre sont chauffés avec 1cc. de chlorhydrate de vanilline dans un tube à essais et au bain-marie. On obtient les résultats suivants :

A 30° camphre naturel en morceaux : rien ;
camphre naturel en poudre : col. rose ;
bornéol : rien.

A 60° camphre naturel en morceaux : col. bleu-verdâtre ;
camphre naturel en poudre : col. grise ;
bornéol : col. jaune sale.

A 75° camphre naturel en morceaux : col. d'un beau bleu ;
camphre naturel en poudre : col. vert foncé, un peu trouble ;
bornéol : col. bleue.

A 100° camphre naturel en morceaux : col. bleu-verdâtre ;
camphre naturel en poudre : col. vert clair ;
bornéol : col. bleu foncé.

Le camphre artificiel reste incolore par le traitement précédent.

Au lieu du chlorhydrate de vanilline, on peut employer le réactif de Rosenthaler (volumes égaux de SO^4H^2 concentré et de chlorhydrate de vanilline). On abandonne à froid 0gr.1 de camphre avec 10 gouttes de ce réactif pendant 7 à 8 heures. La coloration, d'abord jaune, devient bleu-indigo avec le camphre naturel et bleu-verdâtre avec le bornéol, tandis que le camphre artificiel donne une croûte blanchâtre que surnage un liquide limpide.

L'alcool camphré peut également être essayé avec cette réaction, au point de vue des substances employées pour sa préparation ; on mélange 10 cc. d'alcool camphré avec 10 cc. d'eau, et l'on reprend le précipité obtenu par 20 cc d'éther de pétrole. Une petite quantité du résidu desséché peut alors être essayée de la manière décrite.

Cette réaction ne peut pas être employée pour la recherche du camphre artificiel dans le camphre naturel ; un mélange de 90 p. 100 de camphre artificiel avec 10 p. 100 de camphre naturel donne encore une coloration bleue distincte. N. B.

Emploi du nitron pour la détermination de l'acide nitrique dans les terres et dans les plantes. — M. V. JACKOB LITZENDORFF (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1907, f. 51, p. 2.209). — Le nitron (1.4-diphényl-3,5-endanilodihydrotriazol) a été préparé par Busch et recommandé pour le dosage de l'acide nitrique par suite de la faible solubilité de son nitrate. La méthode a été éprouvée par Gutbier ; elle s'applique très bien au dosage de petites quantités de nitrate dans les eaux. D'après Busch, on peut encore opérer la précipitation directe à une concentration de 10 milligr. d'Az^2O^5 dans 100 cc. d'eau. On peut également doser les nitrites par le nitron en oxydant en solution acide par l'eau oxygénée.

L'auteur a cherché à appliquer ce procédé à l'étude des terres et des végétaux.

Dans les terres contenant au moins 2 à 3 milligr. d'azote nitrique pour 100 gr. de terre, on peut doser exactement le nitrate par le nitron. Dans les sols plus pauvres, le dosage n'est plus possible, parce que, par l'évaporation ou par l'extraction répétée plusieurs fois à froid, la solution s'enrichit en substances qui gênent la cristallisation du nitrate de nitron. La même action perturbatrice s'observe sur les extraits stérilisés par la chaleur.

Les corps gênants peuvent être oxydés par l'eau oxygénée ; le dosage donne ensuite des résultats satisfaisants.

Des essais faits sur les parties vertes de *sinapis* ont montré que les méthodes actuelles de dosage de nitrate dans les végétaux donnent des chiffres trop élevés.

E. S.

Recherche de l'eau oxygénée dans le lait. — M. E. FEDER (*Zeits. f. Unters. der Nahr. u. Genussm.*, 1908, p. 234). — Fritzmann a d'abord observé la coloration bleu-violacé qui se produit lorsqu'on mélange du lait coupé d'eau et contenant de faibles quantités de nitrates avec SO^4H^2 et en présence de faibles traces de formaldéhyde. Il a proposé cette réaction pour la recherche de l'acide nitrique dans le lait. L'auteur a alors proposé, comme réactif des nitrates, SO^4H^2 concentré contenant un peu de formaldéhyde et qu'on mélange avec partie égale du lait à essayer. En présence de l'acide nitrique, il se produit une coloration bleu-violet. Cette réaction n'est pourtant pas absolument probante.

K. Farnsteiner a constaté que la réaction ne réussit pas avec SO^4H^2 absolument pur ; elle a pourtant lieu en présence d'une trace de chlorure ferrique. Le chlorure de platine agit de même ; le chlorure mercurique et le permanganate de potasse agissent aussi, mais sont moins actifs. Le début de la réaction dépend donc de la présence d'une substance oxydante.

Comme l'acide nitrique, toute une série d'autres matières oxydantes agissent également. En ce qui concerne le lait, il faut considérer parmi ces matières l'eau oxygénée. Si l'on mélange le réactif des nitrates avec du lait contenant de l'eau oxygénée, il se produit, en effet, une coloration violette, dont la pureté et l'intensité dépendent des quantités d'eau oxygénée dont le lait est additionné. Pour une teneur de 0,03 p. 100 en eau oxygénée, le lait donne une coloration violette sale. N. B.

Sur quelques huiles d'olive algériennes. — M. L. ARCHBUTT (*The Analyst*, 1908, p. 49). — Voici les résultats obtenus avec 12 échantillons d'huiles d'olive algériennes de provenance authentique.

Densité à 15°5	de 0,9165	à 0,9178	
Acides libres (oléique) . . .	de 0,4	à 4,5	p. 100
Indice de saponification .	de 18,9	à 19,13	
Indice d'iode	de 82,4	à 90,4	
Substances non saponifiables.	de 0,72	à 0,98	p. 100

Aucune trace d'acide arachidique n'a été trouvée dans ces huiles.

Lorsqu'on agite les huiles avec AzO^3H ($D = 1,375$), elles ne donnent aucune coloration immédiate, mais, au bout d'une heure, une huile donne une coloration vert-brunâtre ; une autre développe une coloration noire-verdâtre ; la majeure partie des autres huiles ne donnent que des teintes brunâtres. H. C.

Dosage de l'acide picrique. — MM. BUSCH et G. BLUME (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 354). — Les auteurs appliquent au dosage de l'acide picrique la propriété du picrate de nitron d'être insoluble, d'être très stable et facilement cristallisable ; la formule de ce picrate de nitron est

$$C^{20}H^{16}Az^{4}, C^{6}H^{3}O^{7}Az^{3}.$$

Le précipité apparaît encore dans une solution ne contenant que 1/250.000 d'acide picrique ; la solution, qui est encore jaune à cette concentration, est complètement décolorée après filtration du précipité.

La solution à analyser ne doit pas contenir plus de 1 gr. d'acide picrique par litre ; 150 cc. de la solution sont acidifiés par 1 à 2 cc. de SO^4H^2 dilué et chauffés jusqu'à commencement d'ébullition ; on ajoute lentement 10 cc. d'acétate de nitron (solution à 10 p. 100 de nitron dans l'acide acétique à 5 p. 100); on laisse refroidir à la température ordinaire ; on sépare le précipité, de préférence avec un creuset de Neubauer ; on lave à l'eau froide (50 à 100 cc.), et l'on sèche à 110° pendant une heure.

Le poids trouvé, multiplié par $\frac{229}{541}$, donne l'acide picrique.

Le dosage est encore exact lorsqu'on opère en présence d'une plus grande quantité de SO^4H^2, lorsqu'on refroidit brusquement et qu'on filtre aussitôt, et lorsqu'on opère en présence d'autres phénols nitrés supérieurs.

Les picrates de pyridine et de quinoline peuvent également être analysés par ce procédé ; on peut opérer en présence d'une certaine quantité d'alcool.

Il faut éviter la présence des acides bromhydrique, iodhydrique, chlorique, perchlorique, nitreux, nitrique et chromique.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Commercial organic analysis, par A. ALLEN. 3e édition, tome II, 3e partie. (Blakiston's son et Cie, 1012, Walnut street, à Philadelphie, et J. et A. Churchill, 7, Great Malborough street, à Londres). Prix : 25 francs. — Ce volume complète la 3e édition du grand *Traité d'analyse organique commerciale*. Les huit volumes de ce remarquable ouvrage constituent le travail le plus clair, le plus exact et le mieux documenté que nous connaissions sur la matière.

On y trouve, en effet, la description, l'étude chimique et les méthodes analytiques concernant tous les produits organiques utilisés par l'industrie, la médecine et la pharmacie.

La 3e partie du tome II, qui vient de paraître, comprend les acides aromatiques, les résines et les huiles essentielles.

Les progrès considérables qui ont été faits dans l'étude des résines

et des huiles essentielles ont nécessité, pour ces substances, un développement dix fois plus grand que dans les précédentes éditions.

Nous croyons utile de faire connaître à nos lecteurs le sommaire des autres volumes de ce Traité.

Tome I. — Alcools et leurs dérivés ; acides végétaux ; amidons et isomères ; sucres, etc.

Tome II. — 1re *partie.* Huiles et graisses ; glycérine, dynamite et poudres sans fumée, etc.

2e *partie.* — Hydrocarbures, huiles minérales, benzine, phénols, créosotes, etc.

3e partie. — Ci-dessus décrite.

Tome III. — 1re *partie.* — Tannins ; matières colorantes ; encres.

2e *partie.* — Amines, hydrazines, bases du goudron, alcaloïdes ; thé, café, opium, etc.

3e *partie.* — Alcaloïdes ; principes amers ; produits animaux ; cyanogène et dérivés.

Tome IV. — Matières protéiques et albuminoïdes.

A DOMERGUE,

Aliments et leur falsification, par H. W. WILEY. Un volume de 625 pages in-8°, avec 12 planches en couleurs et 86 figures (Blakiston's son et Cie, 1012, Walnutt Street, à Philadelphie, et Churchill, 7, Great Malborough street, à Londres). Prix : 20 francs. — Cet ouvrage est une étude détaillée et approfondie des matières alimentaires animales et végétales. Il est divisé en dix parties :

I. — Viandes diverses ; préparation et conservation.
II. — Volailles, œufs et gibier.
III. — Poissons, mollusques, crustacés.
IV. — Lait et produits divers.
V. — Céréales (blé, orge, riz, maïs, etc.)
VI. — Légumes, fruits, condiments.
VII. — Huiles et graisses végétales.
VIII. — Champignons.
IX. — Sucres, sirops, confitures.
X. — Alimentation des enfants et des malades.

Un appendice de plus de 100 pages comprend les lois, règlements et circulaires concernant les matières alimentaires aux Etats-Unis.

Les descriptions des diverses matières alimentaires sont d'une très grande clarté. Des planches en couleurs et de nombreuses gravures facilitent l'étude des divers produits.

A. DOMERGUE.

Vins et spiritueux considérés au point de vue de la loi sur les fraudes ; composition, analyses, falsifications, par le docteur CH. BLAREZ, professeur de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, directeur du Laboratoire d'analyse spécial (A. Maloine, éditeur, 25, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris). Prix : 4 francs. — Le nouvel ouvrage que nous devons à la plume autorisée de M. le docteur Ch. Blarez est un traité complet, quoique condensé, dans lequel il étudie le vin et les spiritueux principalement au point de vue de la recherche des fraudes ; en

homme éclairé par une longue pratique, il ne se borne pas à un simple exposé des procédés analytiques ; il fournit de nombreux commentaires, des observations et des remarques personnelles ; dans quelques chapitres du plus grand intérêt, il dit ce qu'est le vin, comment on le prépare, comment on le soigne, quelles sont ses principales maladies et leurs conséquences au point de vue de la recherche des falsifications.

De la première page à la dernière, cet ouvrage est empreint d'un cachet d'originalité qui contribuera à un succès des plus justifiés, non seulement parce qu'il arrive au moment opportun, c'est-à-dire au moment de l'application de la loi sur les fraudes en ce qui concerne les vins et les spiritueux, mais encore parce qu'il s'adresse, en même temps qu'aux experts et aux chimistes, aux magistrats, aux avocats, aux viticulteurs, aux négociants et même aux consommateurs.

Le diamant artificiel, par H. DE GRAFFIGNY. 1 vol. de 88 pages (J. Rousset, éditeur, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris, VIe). Prix : 1 fr. 25. — Cet opuscule résume toute la question et ouvre des aperçus fort curieux et peu connus sur ces gemmes auxquelles on attache une si grande valeur.

Le *Diamant artificiel* contient l'explication de tous les procédés auxquels les savants ont eu recours jusqu'ici pour essayer de reproduire ce genre de cristaux, et cette plaquette constitue le travail le plus concret, en même temps que le plus exact, qui ait été publié sur ce sujet.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes que doivent employer les laboratoires officiels pour l'analyse des vins, alcools, eaux-de-vie et liqueurs. — Conformément à l'arrêté en date du 18 janvier 1907, pris par le ministre de l'Agriculture et le ministre du Commerce et de l'Industrie, les laboratoires admis à procéder à l'examen des échantillons prélevés ne pourront employer, pour l'analyse des vins ordinaires, alcools, eaux-de-vie et liqueurs, que les méthodes décrites ci-après :

VINS ORDINAIRES.

Extrait sec à 100°. — On verse 20 cc. de vin, mesurés au moyen d'une pipette jaugée, dans une capsule de platine de forme cylindrique et à fond plat (1), mesurant 55 millim. de diamètre sur 25 millim. de hauteur (2) ; on place la capsule sur un bain-marie dont le

(1) Cette recommandation étant importante, on aura soin, lors du nettoyage des capsules, de frotter le fond en l'appuyant sur une surface plane et résistante.

(2) On peut utiliser des capsules d'un autre diamètre, à condition qu'elles soient de même forme et que le volume du vin employé soit tel que la hauteur du liquide soit sensiblement pareille (8 à 10 millimètres).

couvercle est bien horizontal et percé d'ouvertures circulaires mesurant 50 millim. de diamètre (1). Les capsules sont posées de manière à obturer les ouvertures. On a soin de fermer au moyen d'un couvercle les ouvertures non utilisées. L'échappement de vapeur se fait soit par le joint du couvercle, si celui-ci n'est que posé sur le bain-marie, soit au moyen d'un petit tuyau de dégagement étroit et long fixé au centre du couvercle, si celui-ci est joint au corps du bain-marie. La distance entre le couvercle et le niveau de l'eau du bain-marie doit être de 5 à 6 centimètres.

Le bain-marie est porté à l'ébullition quand on y pose la capsule, et l'ébullition est maintenue pendant six heures consécutives ; au bout de ce temps, on retire la capsule ; on en essuie soigneusement le fond ; on la laisse refroidir dans un exsiccateur et on la pèse.

ALCOOLS, EAUX-DE-VIE ET LIQUEURS.

Dosage des impuretés par fonctions. — Les deux premiers paragraphes des instructions données pour le dosage des impuretés par fonctions (*Journal officiel* du 18 février 1907 et *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 117) sont modifiées de la façon suivante :

Ces dosages s'effectuent sur les alcools amenés à 50° ou les eaux-de-vie distillées et amenées également à 50° ; on se sert dans ce but du liquide provenant de la distillation et ayant servi à déterminer le degré alcoolique réel ; si le degré alcoolique de ce liquide est supérieur à 50°, on le dilue avec de l'eau ; si, au contraire, il est inférieur à 50°, on y ajoute de l'alcool pur à 95° en quantité déterminée ; il faut, dans ce dernier cas, tenir compte ultérieurement de la proportion d'alcool ajouté, en faisant subir, aux résultats obtenus suivant le mode opératoire décrit ci-après, la correction suivante :

$$N \times \frac{V}{2T}$$

N, étant le résultat obtenu ;

V, le volume final de 100 cc. de distillatum additionnés d'alcool à 95° jusqu'à marquer 50°, indiqué dans le tableau ci-après (non reproduit ci-dessous) ;

T, le titre alcoolique réel du distillatum analysé.

Exemple : Une eau-de-vie a un titre alcoolique réel de 30° ; on en distille 275 cc., et l'on recueille 250 cc. de distillatum, qui marque 33° ; en se reportant au tableau, on voit qu'il faut ajouter, à 100 cc. de ce distillatum, 36 cc. d'alcool à 95°, et que le volume final obtenu est de 134cc.3.

Par conséquent, tous les nombres obtenus en employant les coefficients ou les tables de la présente méthode doivent être multipliés par $\frac{134,3}{2 \times 33}$ pour l'eau-de-vie considérée.

Erratum relatif au titre alcoolique. — Si le titre alcoolique est

(1) Ou d'un diamètre inférieur d'environ 5 millimètres à celui des capsules, si celles-ci n'ont pas la dimension indiquée plus haut.

inférieur à 50°, on distille 275 cc.; on en recueille 250 cc. et l'on retranche 1/10 du chiffre trouvé. Au lieu de 1/10, il faut lire 1/11.

Arrêté admettant le laboratoire municipal de Grenoble à procéder aux analyses de boissons, de denrées alimentaires et de produits agricoles. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture en date du 18 avril 1908, le laboratoire municipal de Grenoble est admis à procéder aux analyses des boissons, des denrées alimentaires et des produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements de l'Isère et des Hautes-Alpes.

Erratum

Dans l'article intitulé : *Critique de la méthode de dosage de l'acidité urinaire de M. Joulie*, qui a paru dans le numéro du 15 avril dernier, page 148, 8e ligne, au lieu de : « *beaucoup plus philosophique* », lire : « *beaucoup plus physiologique* ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE diplômé de l'Institut chimique de Nancy, très au courant des analyses métallurgiques, désire situation. Adresser les offres à M. E. Gand, 2, rue de Cronstadt, Paris XVe.

ON DEMANDE D'OCCASION *SACCHARIMÈTRE* Laurent à lumière jaune ; *COLORIMÈTRE* Laurent ou Dubosc ; *OLÉORÉFRACTOMÈTRE*. — Adresser les offres à M. Revol, chimiste, 19, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Lyon.

ON DÉSIRE VENDRE à de bonnes conditions : 1° 1 microscope Verick grand modèle n° 3, avec objectifs 1, 3, 5, 8 et 1/12 immersion huile. Oculaires 1, 2, 3, 9 et 12. Micromètre oculaire et objectif. Chambre claire Molessez ; 2° 1 microtome ; 3° 1 appareil de photomicrophotographie petit modèle Verick ; 4° 1 Encyclopédie Frémy ; 5° 1 Traité de chimie générale de Schützemberger. — S'adresser à M. Geschwind, 76, boulevard Garibaldi, Amiens.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage stannimétrique de l'acide vanadique,

Par MM. T. WARYNSKI et B. MDIVANI.

Les essais que nous avons effectués nous ont montré qu'on peut doser l'acide vanadique par réduction au moyen d'une solution titrée de chlorure stanneux.

Dans ces conditions, le pentoxyde de vanadium se réduit quantitativement en tétroxyde, conformément à l'équation :

$$SnCl^2 + V^2O^5 + 2HCl = SnCl^4 + V^2O^4 + H^2O.$$

Il faut opérer en milieu acide, soit chlorhydrique, soit sulfurique. La réduction marche aussi bien à froid qu'à chaud (en milieu chlorhydrique; il est préférable d'opérer à froid, vu l'action réductrice de l'acide chlorhydrique sur le pentoxyde de vanadium).

Comme indicateur, on s'est servi d'une solution aqueuse de molybdate d'ammoniaque, qui donne une coloration bleue intense avec des traces de chlorure stanneux. On a procédé par la méthode du toucheau.

Les solutions de chlorure stanneux doivent avoir une concentration de 2 à 3 p. 100.

Les chiffres suivants donnent une idée du degré de précision de la méthode :

I. — *Essais en milieu chlorhydrique.*

Dans 10 expériences avec $SnCl^2$ à 3 p. 100.
V^2O^5 théorique : 0,0848.
V^2O^5 trouvé : 0,0834 à 0,08503.
Dans 10 expériences avec $SnCl^2$ à 2 p. 100.
V^2O^5 théorique : 0,0848.
V^2O^5 trouvé : 0,08463.

II. — *Essais en milieu sulfurique.*

Dans 10 expériences avec solution de $SnCl^2$ à 2 p. 100.
V^2O^5 théorique : 0,0848.
V^2O^5 trouvé : 0,08463.

Le procédé nous paraît donc suffisamment précis pour être susceptible d'application pratique. Il a l'avantage d'être très rapide et commode.

JUIN 1908.

Dosage simultané du fer et du vanadium par voie volumétrique (1),

Par MM. T. Warynski et A. Mdivani.

Nous avons fait des essais en vue de déterminer s'il était possible de doser simultanément par voie volumétrique le fer et le vanadium.

Nous avons procédé comme suit :

1° Sur une première prise, nous avons dosé le fer et le vanadium ensemble au moyen de la solution titrée de chlorure stanneux (le fer se trouvait à l'état ferrique, le vanadium à l'état d'acide vanadique);

2° Sur une deuxième prise, nous avons distillé la solution en présence d'un excès d'HCl (méthode de Bunsen et Mohr) ; le chlore dégagé était reçu dans une solution d'iodure de potassium et dosé au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Voici les résultats de nos expériences :

I. — *Détermination du fer et du vanadium.*

Nous avons employé :

1° Une solution de chlorure ferrique contenant 0gr.00736 de fer par cc.

Le titre a été obtenu par pesée directe du fil de clavecin à 99,5 p. 100 de fer.

2° Une solution de vanadate d'ammoniaque contenant 0gr.01195 de V^2O^5 par cc.

Le titre a été obtenu par pesée directe du pentoxyde de vanadium dans une solution diluée d'ammoniaque.

3° Une solution de chlorure stanneux dont le titre a été déterminé de manière que 1cc. de $SnCl^2$ corresponde à 2cc.85 d'une solution d'iode.

Titre de la solution d'iode : 0,006133.

4° Une solution d'hyposulfite de sodium, dont 1 cc. correspond à 1cc.058 de la solution d'iode.

Le titre de la solution d'iode est la moyenne des déterminations par pesée directe et par la méthode au bichromate.

Essais : 10 expériences.

Nous avons pris : 10 cc. de la solution de VO^3AzH^4, 15 cc. de la solution de $FeCl^3$, 5 cc. de HCl à 1,19 et 15cc. d'eau.

Nous avons employé 13cc.2 à 13cc.3 de $SnCl^2$.

(1) Ce travail a été exécuté au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.

Si l'on effectue les calculs en transformant $FeCl^3$ en V^2O^5 correspondant, on a : V^2O^5 calculé 0,2994 ; V^2O^5 trouvé 0,2978 à 0,3000.

II. — *Détermination du vanadium seul par distillation.*

Essais : 6 expériences.

Nous avons pris : 10cc. de la solution de VO^3AzH^4, 15cc. de la solution de $FeCl^3$ et 50cc. de HCl à 1,19.

Nous avons employé 14cc.1 à 14cc.3 de $Na^2S^2O^3$; V^2O^5 calculé 0,1195 ; V^2O^5 trouvé 0,1179 à 0,1193.

Des résultats des expériences ci-dessus nous croyons pouvoir conclure que le dosage volumétrique simultané du fer et du vanadium est possible par le procédé indiqué ci-dessus.

Pour essayer la valeur de cette méthode, nous l'avons appliquée à des cas que peut présenter la pratique, notamment à l'analyse (1) d'un alliage de ferrovanadium.

I. — *Analyse qualitative.*

Trouvé : carbone, silice, phosphore, aluminium, fer, vanadium.

II. — *Analyse quantitative.*

On a effectué deux analyses parallèles.

On a procédé comme suit :

Une prise de 3 à 4gr. de l'alliage, finement pulvérisé, a été traitée par l'eau régale et plusieurs fois par AzO^3H concentré ; le résidu a été repris par l'eau chaude acidulée par AzO^3H et filtré pour séparer la silice ; le filtratum, additionné à plusieurs reprises d'eau oxygénée, a été évaporé à siccité, repris par SO^4H^2 et évaporé au bain de sable, afin d'éliminer AzO^3H. Cette dernière opération a été répétée deux fois.

Le résidu a été dissous à chaud dans une solution très diluée de SO^4H^2 et portée à 500cc. Une prise de 100cc. a été utilisée pour la détermination de l'acide vanadique. Le fer a été dosé par la différence des deux déterminations ; d'une part, fer et vanadium ensemble, et, d'autre part, vanadium seul. Le fer et le vanadium ont été dosés au chlorure stanneux sur des prises de 30 cc.

Le phosphore a été déterminé sur une prise de 50 cc. par précipitation avec la liqueur nitromolybdique, transformation en

(1) Cette analyse a été effectuée avec la collaboration de M. Gratsheff.

phosphate ammoniaco-magnésien et calcination à l'état de pyrophosphate.

Le carbone a été dosé sur une prise d'environ 1gr.50 par la méthode classique à l'acide chromique. Afin de faciliter l'oxydation du carbone, la substance a été préalablement attaquée par une solution à 10 p. 100 de sulfate de cuivre dans le même ballon où l'on a effectué l'oxydation par le mélange chromique.

On n'a pas dosé directement l'aluminium.

Voici les résultats de l'analyse :

	Prise I	Prise II
	—	—
Silice	2,72	2,68
Phosphore.	1,37	1,40
Carbone	4,09	4,09
Vanadium.	4,47	4,45
Fer.	86,38	86,40
Aluminium par différence.	0,99	0,98
Total. .	100,00	100,00

Le chiffre donné pour le carbone représente la moyenne de deux déterminations indépendantes, qui nous ont donné respectivement 4,01 et 4,17.

Comme on le voit, les résultats des deux analyses sont concordants, ce qui semble indiquer que la méthode stannométrique indiquée par nous pour la détermination du fer et du vanadium donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Cette méthode a l'avantage d'être d'une exécution rapide et facile, tout en étant très précise.

Ballon-réserve pour liquides aseptiques,

Par M. Louis Gaucher,

Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier.

Il est nécessaire d'avoir, dans tout laboratoire de bactériologie, des flacons permettant de conserver des liquides aseptiques (bouillon, lait, tournesol, etc.) pour s'en servir au fur et à mesure des besoins. Ces flacons ne sont pas moins utiles dans les laboratoires de chimie, où bon nombre de réactifs deviennent rapidement la proie des microorganismes et doivent être, pour cette raison, fréquemment renouvelés.

L'ancien ballon de Chamberland est quelquefois employé à cet usage, mais on sait combien il est encombrant, avec son long

tube horizontal, et peu commode à stériliser, surtout dans les petits autoclaves.

Quelques bactériologistes se servent tout simplement de pissettes, dont le tube effilé est fermé à la lampe et le tube supérieur muni d'un tampon de coton. Les liquides ainsi conservés ne peuvent demeurer longtemps stériles. L'air qui rentre après chaque émission, par le tube abducteur, entraîne avec lui des germes divers, et il est très fréquent de voir se développer, tout autour de ce tube, des moisissures, *Penicillium* ou autres, qui s'étalent à la surface du liquide, en cercles de plus en plus grands. Il n'y a plus alors qu'à jeter le liquide ainsi altéré.

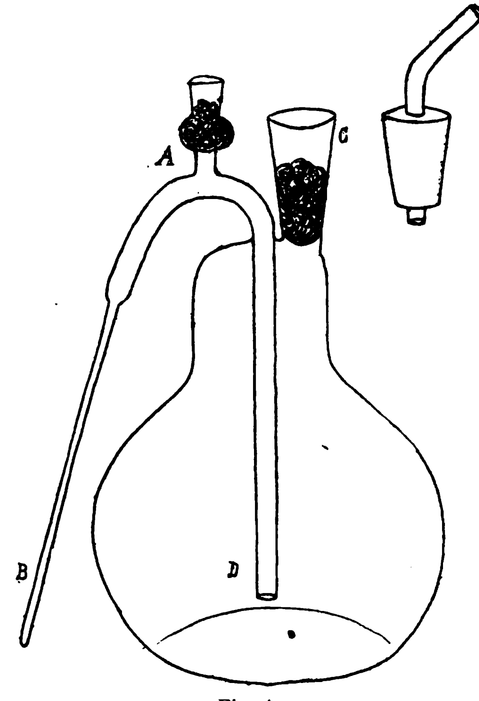


Fig. 1.

Je me sers avec avantage, depuis plusieurs années, d'un appareil construit sur mes indications, dans lequel, grâce à un dispositif spécial, l'air ne peut rentrer qu'après avoir été filtré sur un tampon de coton. C'est, en somme, une pissette entièrement en verre, sans bouchon, dont toutes les parties sont soudées entre elles. Le col C (fig. 1), qui est conique, sert à remplir le flacon et est assez large pour permettre le dégagement de l'air pendant le remplissage et faciliter le lavage ; le ballon une fois rempli, on le ferme avec un tampon de coton, au-dessus duquel on place un bouchon muni d'un petit tube lorsqu'on veut s'en servir comme d'une pissette.

Le dispositif spécial consiste surtout en une ampoule A, qui est placée sur le tube abducteur et remplie d'ouate et à travers laquelle s'effectue la filtration de l'air rentrant après chaque émission de liquide.

Dans une pissette ordinaire, dès que la pression cesse de s'exercer à l'intérieur, le liquide encore contenu dans le tube abducteur est refoulé par la pression atmosphérique dans le sens B A D, et l'air, chargé de germes, rentre dans l'appareil. Ici, grâce à l'ampoule A, c'est par ce point que l'air rentre après avoir été filtré, et le liquide se trouve partagé en deux colonnes, l'une qui achève de s'écouler dans le sens A B, l'autre qui rentre dans le ballon dans le sens A D.

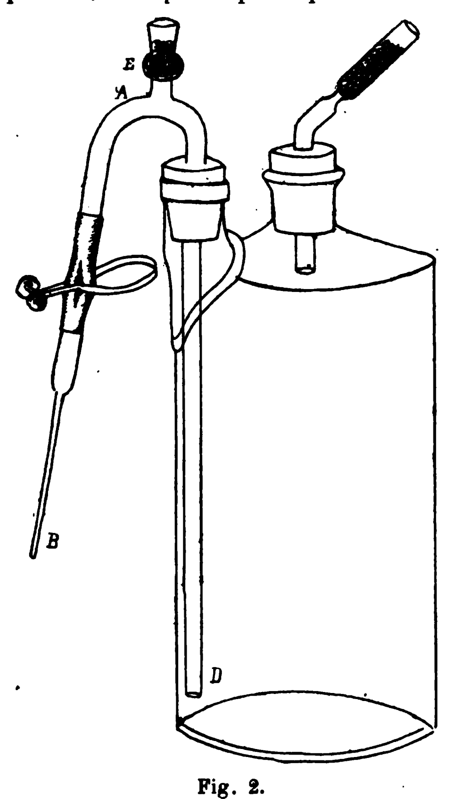


Fig. 2.

Au lieu de fermer à la lampe l'extrémité B, il est préférable de se servir de la paraffine. On évite ainsi de raccourcir le tube en en brisant ensuite la pointe à chaque opération nouvelle. Après l'avoir flambée, on approche de la pointe encore chaude un bloc de paraffine, et l'on obtient un petit bouchon qu'il est facile de faire fondre en flambant l'appareil avant de s'en servir. L'expérience journalière m'a montré que l'asepsie n'avait rien à craindre de cette pratique.

A défaut de l'appareil ci-dessus, un dispositif analogue peut être réalisé, comme on le voit dans la figure 2, en soudant une ampoule au tube abducteur d'un flacon de Wolf, par exemple. Il est indispensable, toutefois, de donner une certaine hauteur à la partie A E, située au-dessous de l'ampoule, afin de permettre, sans que le coton soit mouillé, l'ascension de la petite colonne de liquide qui se produit quand la pression s'exerce dans le flacon.

Dosage rapide du nickel en présence de tous les éléments des groupes IV, V et VI, et particulièrement du cobalt, du fer, du zinc, du manganèse, de l'aluminium, du chrome, de l'uranium, du magnésium et des alcalino-terreux.

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

J'ai indiqué dans ce Recueil, à différentes reprises, comment on doit appliquer la précipitation du nickel à l'état de molybdate double au dosage de ce métal en présence de divers autres éléments ; dans la présente note, je tiens à préciser certains points et à montrer quelle est la généralité de cette nouvelle méthode d'analyse.

Le cas excessivement complexe que je prends ici comme exemple ne se présentera jamais dans la pratique ; je l'ai réalisé artificiellement au laboratoire, afin de mettre en évidence la valeur du procédé.

Dans la pratique courante, le cas correspondant à celui-ci sera celui des analyses de minerais et particulièrement des minerais néo-calédoniens. Ceux-ci renferment, en effet, généralement, à côté du cobalt et du nickel, des éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré, du fer, de l'aluminium, de la magnésie et de la chaux. C'est là un cas très simple, avec lequel notre procédé donne immédiatement un résultat très exact.

On opère comme suit : la solution qui renferme le nickel est neutralisée jusqu'à très légère acidité et concentrée à un très faible volume, puis additionnée d'un très grand excès d'une solution saturée à l'ébullition de molybdate d'ammonium ; on ajoute un peu de chlorure d'ammonium, de manière à avoir une solution sursaturée de sels ammoniacaux ; on agite pendant une ou deux minutes le mélange, qui doit avoir une température de 60 à 70°, et l'on porte la fiole sous un robinet d'eau froide ou dans une terrine pleine d'eau, où on la laisse pendant quelques minutes se refroidir complètement ; on précipite ainsi intégralement le nickel et, avec lui, presque tout le fer et l'aluminium, avec une grande partie du chrome, des alcalino-terreux et un peu de manganèse, d'uranium et de zinc ; restent en solution tout le cobalt et la majorité des autres éléments, particulièrement tout le magnésium ; on filtre et on lave le filtre avec une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium ; on jette le filtre dans une capsule de porcelaine renfermant de l'eau bouillante, et l'on ajoute un excès d'ammoniaque ; on fait bouillir pendant quelques minutes ; tout le nickel entre en solution ; le fer, le chrome,

le manganèse, qui s'était précipités par entraînement, et l'aluminium se précipitent à l'état d'hydrates, sans entraîner de quantités appréciables d'oxyde de nickel, si l'on a soin d'opérer en solution diluée et fortement ammoniacale ; on filtre ; si l'on craint que le précipité ne retienne une trace de nickel, on le dissout dans quelques gouttes d'acide, et on le précipite de nouveau par un excès d'ammoniaque, ajoutant les eaux de lavages aux premières. S'il y a du nickel, le liquide filtré passe franchement bleu. On met cette solution dans une capsule de porcelaine ; on ajoute un grand excès de potasse, et l'on fait bouillir vivement pour chasser complètement l'ammoniaque ; on ajoute un peu de brome, qui transforme l'oxyde vert de nickel en oxyde noir plus facile à filtrer ; on sépare l'oxyde par filtration, et on le lave ; l'oxyde de nickel est redissous à l'aide d'une goutte d'acide, et l'on dose le nickel par électrolyse.

Un tel dosage demande un temps relativement très court, qui ne saurait être comparé avec celui que demande l'ancienne méthode de Frésénius, et les résultats obtenus sont satisfaisants, ainsi que le montrent les essais suivants :

Premier essai :

10 cc. de solution type de nickel renfermant Ni pur. 0gr.1342
On a ajouté 0,300 de $CoCl^2$, 0,250 de Fe^2Cl^3, 0,250 de $MnCl^2$, 0,250 de $Cr^2(SO^4)^3$, 0,250 de $Al^2(SO^4)^3$ 0,250 de $ZnCl^2$.
Le dosage a donné Ni 0gr.1327
Erreur. 0gr.0015

Deuxième essai :

Même quantité de nickel pur 0gr.1342
On a ajouté : 0,500 $CoCl^2$, 0,500 Fe^2Cl^3, 0,250 Al^2Cl^3 0,250 $MgCl^2$, 0,250 $BaCl^2$.
On dose, et l'on trouve Ni pur 0gr.1347
Erreur. 0gr.0005

Troisième essai :

Même quantité de nickel pur 0gr.1342
On a ajouté : 0,500 $CoCl^2$, 0,250 Fe^2Cl^3, 0,220 Cr^2Cl^3, 0,500 $MnCl^2$, 0,500 $ZnCl^2$, 0,250 $CaCl^2$, 0,250 $BaCl^2$.
On dose, et l'on trouve Ni pur 0gr,1332
Erreur. 0gr.0010

Ces exemples montrent que la méthode présente une exacti-

tude plus que suffisante pour la pratique, surtout si l'on considère la rapidité avec laquelle ces dosages sont effectués.

Si l'on dose le nickel électrolytiquement ou colorimétriquement, l'ensemble des manipulations peut se faire dans un creuset de Gooch ou sur des filtres à plis, et il demande 10 minutes au plus. L'évaporation de la solution ammoniacale demande une demi-heure, mais elle n'exige aucune surveillance, pas plus que le dosage électrolytique.

Dosage simple et rapide du nickel en présence de quantités indéterminées de cobalt,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

La méthode suivante, calquée sur la méthode de dosage dite à l'hématocrite, employée en chimie biologique, permet de déterminer avec rapidité et précision le nickel, soit seul, soit en présence de quantités quelconques de cobalt ; le dosage ne demande pas plus de 5 minutes.

Le principe est le suivant : mesurer le volume occupé dans un tube gradué par le précipité de molybdate double de nickel et d'ammonium et comparer ce volume au volume occupé dans les mêmes conditions (égale compression, égal tassement du précipité) par le molybdate double donné par un poids connu de nickel.

On opère comme suit :

La solution de nickel et de cobalt à titrer est additionnée d'un excès convenable de molybdate d'ammonium en solution saturée et chaude, de manière à faire un volume connu de solution ; on mélange rapidement, et l'on prélève, avant précipitation, un volume connu (20 à 30 cc.) ; on peut encore ne pas diluer et opérer directement sur la solution primitive ; on introduit la solution dans un tube spécial (décrit plus loin), qui peut être introduit lui-même dans le tube d'un centrifugeur analogue à ceux qui servent aux sédimentations ; simultanément, on introduit, dans un autre tube, qu'on place ensuite dans le même centrifugeur, un volume connu de solution saturée de molybdate d'ammonium, additionnée d'un poids connu de nickel. Préalablement, les deux tubes et leur contenu sont chauffés, puis refroidis, de manière à faciliter la formation du molybdate double insoluble.

L'un de ces tubes est marqué E (essai) et l'autre C (contrôle). Ces deux tubes étant en place, on centrifuge. Le molybdate de nickel, insoluble, est entraîné sous l'action de la force centrifuge dans la partie graduée et calibrée du tube, et les hauteurs occu-

pées par le précipité dans chacun des tubes, hauteurs qui sont données par une simple lecture, peuvent être considérées comme rigoureusement proportionnelles ; un calcul simple permet de déterminer avec une grande précision le pourcentage de nickel cherché, si faible que soit la quantité de nickel en présence et si élevée que soit celle de cobalt.

A

B

C

Avec un centrifugeur électrique, une centrifugation de 2 ou 3 minutes est suffisante ; de telle sorte qu'en 5 minutes environ, l'analyse peut être terminée. Il faut noter, d'autre part, qu'on peut analyser des solutions de nickel très concentrées ou très diluées ; le tout est d'opérer sur un volume de liquide de la capacité du tube.

Les tubes spéciaux employés pour ce dosage (fig. ci-contre), sont des tubes en verre épais et cylindriques, de 14 à 18 millim. de diamètre environ, terminés à la partie inférieure BC par un étranglement cylindrique de 25 à 30 millim. de longueur (En vente chez MM. Poulenc frères).

Recherche de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air,

Par MM. J. Ogier et E. Kohn-Abrest.

Suite et fin (1).

De toutes les réactions applicables à la recherche de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air, la meilleure nous paraît être l'absorption du gaz par une solution de sang et l'observation des caractères spectroscopiques de l'hémoglobine oxycarbonée.

On sait que, si l'on fait passer dans une solution sanguine, plus ou moins diluée, de l'air contenant de l'oxyde de carbone, le gaz déplace l'oxygène du sang et se combine à l'hémoglobine. Le spectre d'absorption de la solution sanguine oxycarbonée est à peu près pareil à celui de la solution sanguine normale, c'est-à-dire formé de deux bandes obscures entre D et E, celle de gauche plus étroite que l'autre. En repérant ces bandes à l'aide d'un micromètre, on aperçoit qu'elles sont un peu plus déviées à droite que celle du sang oxygéné normal ; cependant la différence est petite et il est difficile de la distinguer. Mais le caractère

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 169.

essentiel du sang oxycarboné est la persistance des deux bandes lorsqu'on ajoute à la solution certains agents réducteurs, tels que le sulfhydrate d'ammoniaque. Dans les mêmes conditions, avec le sang oxygéné, les bandes disparaissent et font place à une bande unique occupant l'espace entre les deux bandes primitives et un peu plus pâle que celles-ci.

L'observation spectroscopique peut être faite sur une quantité de sang extrêmement faible, par exemple sur un demi-centimètre cube, et même moins, de solution sanguine à 1 p. 100. La dose d'oxyde de carbone nécessaire pour fournir les caractères spectroscopiques du sang oxycarboné dans un pareil volume de solution est des plus faibles ; au point de vue qualitatif, la sensibilité de la méthode est extrême.

De plus, cette observation spectroscopique, lorsque le résultat est positif, apporte la *certitude absolue* de la présence de l'oxyde de carbone, certitude que les autres méthodes ne fournissent pas au même degré.

Pour la recherche qualitative, il suffit d'agiter un assez grand volume d'air avec une minime quantité de solution sanguine, puis d'examiner cette solution au spectroscope, et de voir si les bandes persistent après addition de sulfhydrate d'ammoniaque ; on peut encore déplacer lentement le gaz et le faire passer bulle à bulle dans un flacon laveur ou tout autre appareil analogue contenant un peu de solution sanguine.

Mais, si la proportion d'oxyde de carbone est très faible, la réaction ne se produit que si l'on a eu soin d'éliminer préalablement l'oxygène. L'absorption de l'oxyde de carbone par le sang ne se fait plus, ou ne se fait qu'incomplètement, lorsqu'il est en trop faible proportion par rapport à l'oxygène (1), et l'on sait que du sang oxycarboné perd peu à peu son oxyde de carbone lorsqu'on y fait passer lentement une quantité suffisante d'oxygène ou d'air. Aussi l'absorption préalable de l'oxygène est-elle presque toujours nécessaire.

Le meilleur absorbant de l'oxygène, pour ce genre d'expériences, est l'hydrosulfite de soude. On obtient rapidement une solution d'hydrosulfite en versant dans un flacon rempli de tournure de zinc du bisulfite de soude commercial étendu d'un à deux volumes d'eau ; on bouche ensuite bien hermétiquement. Le liquide

(1) Par exemple, nous avons constaté que, si l'on agite vigoureusement dans un flacon 50 cc. de solution sanguine à 1 p. 100 en présence de 200 cc. d'air contenant 7 dix-millièmes d'oxyde de carbone, soit 0cc.14, la réaction spectrale n'apparaît plus. Elle peut être obtenue si l'oxygène a été préalablement éliminé.

peut être employé au bout d'une demi-heure environ. Il faut, dans les manipulations, éviter autant que possible le contact de l'air. Le principal inconvénient de ce réactif est qu'il se conserve peu de temps. On peut cependant l'utiliser au moins pendant vingt-quatre heures (1).

Nous avons essayé d'appliquer la réaction de l'oxyde de carbone sur le sang à la recherche quantitative des traces de ce gaz dans l'air : dans ce but, nous nous sommes proposé de déterminer le volume d'air nécessaire pour produire nettement la réaction spectroscopique de l'oxyde de carbone dans une quantité donnée de solution sanguine. Ce procédé est complètement empirique ; il n'a pas la prétention de fournir des chiffres exacts

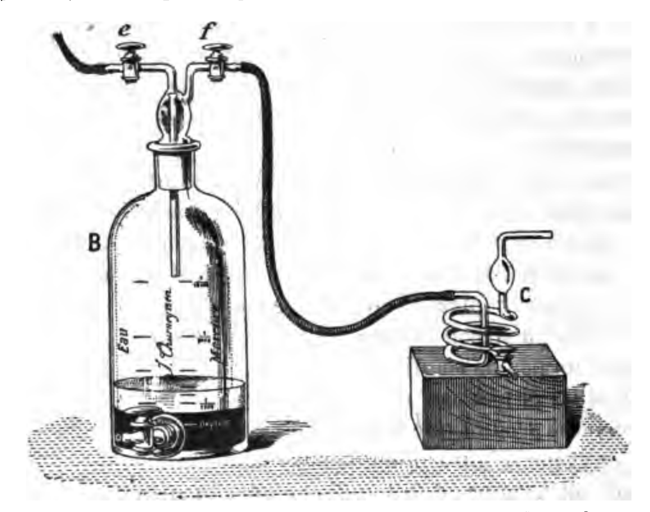


Fig. 2. — Appareil pour la recherche de l'oxyde de carbone.

en valeur absolue ; mais nous croyons qu'il permet d'apprécier assez facilement de très faibles traces d'oxyde de carbone et qu'il peut rendre de bons services dans l'analyse des atmosphères suspectes.

L'appareil se compose essentiellement (fig. 2) :

(1) L'hydrosulfite de soude est maintenant devenu un produit industriel, qu'on peut trouver dans le commerce à l'état de poudre blanche (il est employé en sucrerie comme agent décolorant). Le produit sec se conserve assez bien ; il suffit de le dissoudre dans cinq fois son poids d'eau pour obtenir immédiatement une solution capable d'absorber dix-huit fois son volume d'oxygène. Nous n'osons toutefois recommander l'emploi de cet hydrosulfite solide ; l'un des produits que nous avons eu entre les mains donnait de bons résultats ; mais d'autres dégageaient de l'acide sulfureux, qui exerçait sur les solutions sanguines une action décolorante.

1° D'une fontaine à mercure de 4 litres, avec tubulure à robinet (comme nous le verrons plus loin, le mercure peut être parfois remplacé par de l'eau);

2° D'un flacon de 4 litres B, muni de trois robinets, dont deux, *e, f,* à la partie supérieure. Le robinet inférieur *r* est surtout destiné à écouler le mercure lorsqu'on peut vider le flacon ; celui-ci porte une graduation grossière ;

3° D'un tube de Winkler C, portant au bas un très petit robinet servant à prélever des échantillons de la solution sanguine contenue dans le tube. Le tube de Winkler constitue un excellent appareil pour l'absorption des gaz par barbotage ; celui dont nous nous servons a trois spires, et le tube qui forme ces spires est d'un diamètre intérieur de 9 millimètres ; il importe de ne pas trop s'écarter de ces dimensions ; cependant, dans certains cas, il y a avantage à employer un tube plus étroit ;

4° D'une très petite cuve de verre, dont les faces parallèles sont distantes de 1 centimètre. L'examen spectroscopique dans une telle cuve se fait aisément sur un demi-centimètre cube de liquide ou même moins ;

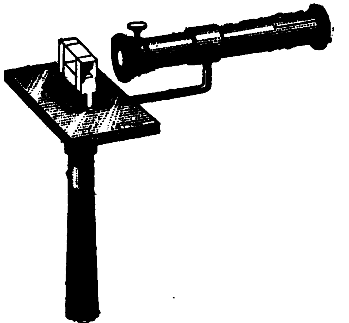


Fig. 3.

5° D'un spectroscope quelconque ; les petits spectroscopes de poche, à vision directe, conviennent fort bien (fig. 3).

Les réactifs nécessaires sont :

1° Une solution aqueuse de sang défibriné à 1 p. 100 ; nous employons le plus souvent le sang d'un cobaye tué au moment de l'expérience ;

2° Une solution concentrée d'hydrosulfite de soude ;

3° Du sulfhydrate d'ammoniaque.

Voici maintenant la marche d'une expérience :

Pour introduire le gaz dans le flacon B, on fait le vide dans celui-ci, et on le transporte dans l'atmosphère à analyser ; il suffit alors d'ouvrir un des robinets pour que le remplissage s'effectue. L'introduction du gaz peut encore se faire par remplissage du flacon avec de l'eau et écoulement de celle-ci sur le lieu du prélèvement.

L'hydrosulfite est préparé dans un flacon à large ouverture contenant du zinc et du bisulfite de soude, et bien fermé par un bouchon de caoutchouc ; ce flacon porte une petite tubulure inférieure à robinet ; on rejoint par un caoutchouc ce robinet au

robinet *e* du flacon B ; on fait ensuite écouler l'hydrosulfite en quantité suffisante pour que tout l'oxygène puisse être absorbé ; le volume de réactif nécessaire est d'environ 200 cc. Le flacon ayant été bien agité, on relie par un caoutchouc à vide le robinet *e* au robinet *g* de la fontaine à mercure. Le robinet *f* est relié au tube de Winkler. Celui-ci contient, en général, 15 cc. de la solution sanguine à 1 p. 100 ; on règle ensuite l'écoulement du mercure par les robinets *g* et *e*, de façon que le gaz passe très lentement dans le tube de Winkler (Nous reviendrons sur la vitesse du dégagement).

La mesure du volume gazeux nécessaire pour que le sang présente les caractères spectraux de l'hémoglobine oxycarbonée fournit ainsi un moyen de connaître approximativement la proportion d'oxyde de carbone existant dans l'air examiné.

Voici quelques expériences préliminaires faites en vue de vérifier l'exactitude et la sensibilité de la méthode, l'influence de la vitesse du courant, les quantités de sang à employer, etc.

On a préparé, dans les flacons de 4 litres à robinets, dont il est question plus haut, des mélanges d'air et d'oxyde de carbone en proportions diverses. Le volume de solution sanguine à 1/100 introduit dans le tube de Winkler était de 15 cc. Le tableau ci-dessous indique les proportions d'oxyde de carbone dans l'air, le volume du gaz (privé d'oxygène) qu'il est nécessaire de faire passer pour obtenir nettement la réaction spectrale du sang oxycarboné, le volume d'air correspondant, enfin la durée de déplacement du gaz :

Proportion de CO dans l'air.	Volume gazeux déplacé pour obtenir la réaction spectroscopique.	Volume d'air correspondant.	Durée du déplacement.
1/1000	100 cc.	125 cc.	11 minutes
1/2000	200 —	250 —	22 —
1/4000	440 —	550 —	45 —
1/9000	1.050 —	1.310 —	90 —
1/18000	2.200 —	2.750 —	210 —
1/20000	3.200 —	4.000 —	240 —

Ainsi, lorsqu'il sera nécessaire de faire passer 3.200 cc. d'air privé d'oxygène, on en conclura que le gaz examiné renferme environ 1/20.000 d'oxyde de carbone. Il est clair qu'on pourrait apprécier des doses encore plus petites d'oxyde de carbone, si l'on employait de plus grands volumes de gaz, par exemple, deux flacons de 4 litres successivement. Il peut y avoir avantage

aussi, dans certains cas, à opérer avec une moindre quantité de sang et dans un tube de Winkler de plus petites dimensions.

La vitesse du dégagement des gaz dans ces expériences est minime, soit environ 100 cc. en 13 minutes. On peut, d'ailleurs, dans de certaines limites, augmenter ou diminuer un peu cette vitesse, sans modifier les résultats d'une manière appréciable. Mais elle ne doit jamais être excessive : ainsi, dans une série d'expériences où le dégagement était de 100 cc. en 4 minutes 40 secondes, il a fallu, avec le gaz à 1 p. 100, employer près de 400 cc. (au lieu de 125 cc. à la vitesse précédemment indiquée), pour obtenir la réaction spectrale ; avec le gaz à 1 p. 4.000, il a fallu 1.000 cc. (au lieu de 550).

Il y a lieu d'insister aussi sur la nécessité de faire arriver le gaz dans la solution sanguine par bulles très petites ; c'est-à-dire que la petite tubulure intérieure au bas du tube de Winkler doit se terminer par un orifice très fin. C'est grâce à cette précaution que le tube de Winkler devient un excellent appareil d'absorption ; les petites bulles restent longtemps isolées les unes des autres, montent lentement dans les spires et, en se réunissant, déterminent la formation de cloisons liquides entre lesquelles le gaz emprisonné subit l'action absorbante du réactif.

Nous nous servons généralement du mercure pour déplacer le gaz ; mais on peut aussi effectuer le déplacement avec l'eau. Dans ce cas, la méthode est d'une application plus facile ; elle nous a paru seulement un peu moins sensible. Il convient, lorsqu'on déplace avec l'eau, de faire arriver celle-ci jusqu'au fond du flacon B, afin d'éviter une agitation inutile de l'air en présence de l'eau.

Voici une série d'observations faites de cette manière :

Proportion d'oxyde de carbone	Volume gazeux déplacé.	Volume d'air correspondant.	Durée du dégagement.
1/4000	410 cc.	512 cc.	41 minutes
1/9000	1.050 —	1.315 —	90 —
1/16000	2.200 —	2.850 —	180 —
1/20000	3.200 —	4.000 —	230 —

(Avec 1/20.000 le résultat est négatif.)

Il est facile de concevoir, dans le cas où l'on emploierait l'eau pour déplacer le gaz, un appareil portatif, permettant de recon-

naître et de doser sur place les traces d'oxyde de carbone dans l'air.

Les indications fournies par un appareil de ce genre nous semblent devoir rendre de réels services.

Dans tous les cas, les méthodes basées sur l'emploi du sang et l'examen spectroscopique de ce sang après fixation de l'oxyde de carbone ont un avantage précieux que n'offrent pas au même degré les autres procédés : c'est qu'on peut être assuré que les réactions observées sont réellement dues à l'oxyde de carbone et qu'aucun gaz hydrocarboné ne peut les produire.

L'acide citrique et les vins naturels (1),

Par M. H. Astruc,
de la Station œnologique du Gard.

Comme l'annonçait M. A. Hubert dans ce Recueil (2), j'ai eu récemment l'occasion de rechercher l'acide citrique dans des vins naturels que j'avais préparés moi-même, soit au laboratoire avec des raisins apportés de différentes localités à divers états de maturité, soit à la propriété avec toutes les garanties possibles de bonne foi et d'authenticité.

J'ai utilisé, pour cette recherche, la méthode si commode et si rapide de M. Denigès. Les résultats ont été tels qu'ils se sont tout d'abord retournés, dans mon esprit, contre cette méthode. J'ai donc repris tous mes essais après avoir étudié l'action des composants du vin sur les réactifs qu'utilise M. Denigès pour effectuer la réaction. J'ai ainsi examiné, aux dilutions convenables, 30 composés organiques rencontrés dans les vins, ou susceptibles de s'y trouver d'après les auteurs. J'ai même essayé d'autres corps, dont les fonctions oxygénées me paraissaient pouvoir se comporter d'une façon analogue à certains composants du vin pendant l'oxydation manganique. Je n'ai obtenu, avec quelques-uns de ces composés, les plus rares ou les plus douteux encore dans les vins, que des traces de précipitation auxquelles il est recommandé de ne pas s'arrêter, quoiqu'on les ait attribuées à l'acide citrique des vins naturels jeunes.

On peut donc dire que la réaction Denigès, telle qu'elle est prescrite par l'arrêté ministériel du 18 janvier 1907, *est bien réellement spécifique de l'acide citrique.*

(1) Résumé d'une communication faite au Congrès des chimistes de sucrerie et distillerie, section d'œnologie.

(2) *Annales de chimie analytique, 1908,* p. 139.

Cette vérification laissait entière mes premières constatations. Pour l'édification de mes collègues en œnologie, je vais les résumer ici.

J'ai appliqué la réaction Denigès : 1° d'abord à 17 échantillons de vins préparés au laboratoire en ballons de 10 à 12 litres, avec 9 à 10 kgs de raisins chaque fois, pour servir de témoins dans diverses expériences ; 2° à 2 vins préparés à la Station de Montpellier en 1905 dans les mêmes conditions et par masses quintuples, avec des raisins très mûrs ; 3° à 9 échantillons de vins faits sous ma direction au vignoble, par foudres entiers ; 4° à 9 produits de la dernière récolte, prélevés par moi officiellement et à l'improviste dans les foudres des producteurs. En négligeant ces derniers, j'ai donc examiné 28 vins, dont l'authenticité était indiscutable, appartenant à trois récoltes différentes (1905-06-07), conservés depuis en bouteilles (sauf un), dont plusieurs préparés après stérilisation par la chaleur au moyen de levures pures, et d'autres stérilisés en bouteilles dès le décuvage. Sur ce nombre, 10 échantillons (soit plus du tiers) ont accusé la présence non douteuse de l'acide citrique, sans avoir eu le moindre contact avec ce corps, et cela à dose telle, pour 9 d'entre eux, que j'aurais assurément conclu à une addition. Inversement, j'ai constaté que ce corps, ajouté à dessein dans 9 de ces vins avant et après préparation, avait disparu au moment de l'observation dans 7 échantillons ; il ne persistait que dans deux vins obtenus avec des levures pures après stérilisation.

Quant aux 9 vins prélevés au hasard à la propriété, 2 d'entre eux contenaient aussi de l'acide citrique en dehors de toute intervention des propriétaires, ceux-ci étant absolument dignes de foi. Enfin, je citerai le cas de 12 foudres, représentant toute une cave de 2.000 hectolitres de vins, à la vérité un peu verts pour les 8/10 environ, où tous les échantillons se présentaient comme fortement citratés *par la nature* ; c'est d'ailleurs ce cas qui m'a amené à faire cette petite étude. Depuis, j'ai souvent relevé, ainsi que d'autres chimistes, des réactions positives de temps en temps dans des vins qu'on m'a affirmé n'avoir pas été additionnés d'acide citrique et qui n'ont pas toujours une verdeur exagérée ; d'après les constatations ci-dessus, je suis porté à accorder désormais un certain crédit à ces affirmations, dont j'aurais au contraire douté il y a 6 mois.

En conséquence, la réaction Denigès étant nettement spécifique de l'acide citrique, dès que le trouble blanc est bien accusé, je conclus de ce petit travail que beaucoup de vins naturels, issus de vendange *mûre*, peuvent contenir de l'acide citrique sans en

avoir jamais reçu aucune addition. Des considérations d'ordre microbiologique, découlant de mes essais en milieux stérilisés ou non, me portent à croire qu'il s'agit là d'un reliquat d'une fermentation spéciale de l'acide citrique que contiendraient à peu près tous les raisins ; ce reliquat peut être plus ou moins important selon les conditions de la vinification, mais plus on purifie la fermentation alcoolique, plus on aseptise en vue de la conservation des vins, et plus on augmente le nombre de ceux qui paraissent aujourd'hui citratés naturellement, parce que les levures pures semblent être, parmi les hôtes habituels des cuvées, les microorganismes les moins destructeurs d'acide citrique. Au reste, j'ai constaté que cette fermentation spéciale peut se poursuivre dans le vin, en dehors de la cuve, pour le plus grand bien des produits trop verts. De nouveaux essais, à la campagne prochaine, me permettront de voir ce qu'il y a d'exact dans cette théorie, très vraisemblable dans l'état actuel de nos connaissances et parfaitement en rapport avec mes constatations.

En attendant, j'avais proposé au récent Congrès d'œnologie d'émettre le vœu suivant : que l'acide citrique soit désormais assimilé à l'acide tartrique par les règlements sur les vins et qu'il soit traité comme lui, c'est-à-dire qu'on laisse aux experts et aux chimistes le soin d'apprécier son origine, et, s'il y a lieu, le motif de son addition, au cas où ce motif tomberait sous le coup de l'article 11 du règlement du 3 septembre 1907, la constitution générale du vin pouvant, à mon avis, indiquer si la présence et la dose de l'un ou l'autre de ces constituants couvre une intention honnête ou malhonnête du manipulateur responsable.

Depuis, la Commission supérieure des fraudes a cru devoir indiquer aux chimistes officiels qu'ils devaient tolérer la présence dans les vins d'une proportion d'acide citrique allant jusqu'à 0 gr. 50 par litre.

L'acide citrique normal des vins,

Par M. G. Denigès.

Dans un article sur « l'*acide citrique dans les vins* », inséré dans les *Annales de chimie analytique* du 15 avril 1908, p. 139, M. A. Hubert, s'appuyant sur ses propres recherches et sur celles de M. Astruc, directeur de la station œnologique du Gard, donne comme nouveau le fait que l'acide citrique est un des éléments constitutifs du vin. Or il y a dix ans que j'ai indiqué ce fait, non signalé avant cette époque.

En effet, dans la note que j'ai publiée en 1898 dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* sous le titre : « *Nouvelle réaction très sensible de l'acide citrique. Recherche de cet acide dans les sucs végétaux, le vin, le lait*, etc. » se trouve écrite la phrase suivante :

« Les vins normaux, ainsi traités, ne donnent qu'un louche « extrêmement faible, et encore pas toujours immédiat ; ce lou- « che est dû aux traces d'acide citrique (5 à 6 centigrammes « par litre, en moyenne) que renferment tous les vins, *fait non* « *encore signalé*. »

La même phrase se retrouve textuellement dans mon mémoire intitulé : *Sur de nouvelles classes de combinaisons mercurico-organiques et sur leurs applications*, inséré en novembre 1899 dans les *Annales de chimie et de physique*.

Les vins que j'avais examinés à cette époque, tous authentiques, étaient des vins nouveaux. Depuis, j'ai constaté que certains de ces vins, vieillis, avaient perdu leur acide citrique. Les expériences de M. Semichon sur la disparition de l'acide citrique sous l'influence des bactéries fournit, comme l'accepte d'ailleurs M. Hubert, l'explication de cette observation.

Caractérisation et dosage de l'essence d'absinthe dans les liqueurs,

Par M. X. Rocques.

La caractérisation de l'essence d'absinthe dans certaines liqueurs apéritives et le dosage de cette essence sont des opérations que les chimistes sont appelés à effectuer en vertu de certaines dispositions législatives ou administratives. C'est ainsi, que, par exemple, en Belgique, la loi du 25 décembre 1906 a interdit la fabrication et la vente des liqueurs renfermant de l'absinthe, et, en France, le décret du ministre des Finances du 12 décembre 1907 fixe à 1 gr. par litre la quantité maxima d'essence d'absinthe que peuvent renfermer les absinthes et similaires.

Il est donc intéressant d'examiner comment et dans quelle mesure les chimistes peuvent caractériser et doser l'essence d'absinthe existant dans des liqueurs plus ou moins complexes.

Dans l'état actuel de nos connaissances, c'est la réaction de Legal qui donne les meilleures indications pour la caractérisation de l'essence d'absinthe. M. Cuniasse (1) a montré qu'elle

(1) *Annales de chimie analytique*, *1907*, p. 133.

présente une sensibilité suffisante pour effectuer cette caractérisation.

Malheureusement cette réaction est, comme on le sait, une réaction générale s'appliquant aux corps renfermant les fonctions aldéhyde ou acétone. Elle met en évidence la présence de la *thuyone*, corps à fonction acétonique, qui existe dans l'essence d'absinthe dans une proportion variable, pouvant atteindre 50 p. 100.

Comme les plantes aromatiques ou les essences employées à la fabrication des liqueurs renferment des corps nombreux présentant les fonctions aldéhyde ou acétone, il était intéressant de voir dans quelle mesure ces autres plantes ou essences peuvent gêner la caractérisation de l'essence d'absinthe et de rechercher comment on pourrait éliminer cette cause d'erreur.

Dans ce but, nous avons effectué des expériences sur des alcoolats de diverses plantes, ainsi que sur diverses essences et constituants des essences. Nous avons ensuite cherché à améliorer le procédé pour l'appliquer à la caractérisation de l'essence d'absinthe dans les liqueurs complexes.

Réaction de Legal. — Pour appliquer la réaction de Legal aux huiles essentielles, celles-ci doivent être dissoutes dans l'alcool; on peut opérer sur la solution dans l'alcool concentré, mais il vaut mieux que le degré de la solution alcoolique ne dépasse pas 60°.

Voici la manière dont nous opérons : dans un petit flacon d'Erlenmeyer, on place 10 cc. de la solution alcoolique à examiner ; on ajoute 1 cc. de solution fraîchement préparée de nitroprussiate de soude à 10 p. 100 et 1/2 cc. de lessive de soude; on agite; on laisse en contact pendant une demi-minute, puis on ajoute 1 cc. d'acide acétique cristallisable; on agite et l'on observe immédiatement la coloration rouge caractéristique, qui est assez fugace.

Après l'addition de la soude, on observe, avec certaines essences qui ne donnent pas la réaction de Legal (anis, badiane), un trouble et une coloration jaunâtre. Avec les essences donnant la réaction de Legal, la coloration rouge apparaît déjà en liqueur alcaline.

Avec certaines essences (anis), on observe, après l'addition d'acide acétique, une légère teinte verte.

Réaction de Legal appliquée à divers alcoolats. — Nous avons préparé divers alcoolats en prenant 100 gr. de plante, 1 litre d'alcool à 95° et 1 litre d'eau.

Nous avons distillé et recueilli 1 litre d'alcoolat (1). Voici les réactions données par ces alcoolats, en employant la méthode d'extraction que nous indiquerons plus loin :

Tanaisie. — 10 cc. d'alcoolat (soit 1 gr. de plante) donnent très nettement la réaction.

1 cc. d'alcoolat (soit 0 gr. 1 de plante), étendu à 10 cc. avec de l'alcool à 60°, donne encore la réaction.

Grande absinthe. — 10 cc. d'alcoolat (soit 1 gr. de plante) donnent la réaction nettement.

La réaction est encore sensible avec l'alcoolat dilué au quart (0 gr. 25 de plante).

Petite absinthe. — Avec 200 cc. d'alcoolat (soit 20 gr. de plante), légère coloration brune.

Armoise. — Rien avec 200 cc. (20 gr. de plante).

Mélisse citronnée. — Avec 100 cc. d'alcoolat (soit 10 gr. de plante), on obtient une légère réaction rouge.

Hysope. — Avec 250 cc. d'alcoolat (soit 25 gr. de plante), on obtient une coloration rouge très nette.

Fenouil, anis. — Rien avec 250 cc. (soit 25 gr. de plante).

Camomille. — Avec 200 cc. d'alcoolat (soit 20 gr. de plante), trace de coloration rose.

Génépy. — Rien avec 200 cc. d'alcoolat; un autre essai avec 50 gr. de plante n'a rien donné.

Lavande. — Avec 200 cc. d'alcoolat, trace de coloration rose.

Menthe. — Rien avec 200 cc. d'alcoolat.

Sauge. — Rien avec 200 cc. d'alcoolat ; avec une quantité d'al-

(1) A titre d'indication, voici l'indice d'iode de ces alcoolats :

	cc. d'iode N/10 par litre d'alcoolat.
Grande absinthe	47
Petite absinthe	37
Anis	230
Armoise	17
Cumin	26
Fenouil	223
Génépy	17
Hysope	58
Lavande	232
Mélisse	34
Tanaisie	25
Menthe	94
Thym	75
Bois de Sassafras	93
Mélilot blanc	40
Marjolaine	126
Origan	51
Achillée musquée	40

coolat correspondant à 50 gr. de plante, on a une très légère coloration rouge.

Achillée musquée. — Avec 200 cc. d'alcoolat (soit 20 gr. de plante), trace de coloration rose.

Marjolaine, thym, mélilot, origan, sassafras. — Rien avec 200 cc. d'alcoolat (soit 20 gr. de plante).

Angélique (racine ou semences), citronnelle. — Très légère coloration brune avec 20 gr. de plante.

Santal. — Très légère coloration rouge-brun avec 20 gr. de santal.

Application de la réaction de Legal à diverses essences. — *Essences d'anis et de badiane.* — Solution alcoolique à 20 gr. par litre; après l'addition de la soude, il se développe une coloration jaune; l'addition d'acide acétique fait virer au vert, mais on n'observe aucune coloration rouge.

Essence de carvi. — 10 cc. de solution alcoolique à 20 gr. par litre (soit 0 gr. 2 d'essence) donnent une coloration rouge foncé; 10 cc. de solution alcoolique à 2 p. 1.000 (soit 0 gr. 02 d'essence) donnent une coloration rouge nette.

10 cc. de solution alcoolique à 1 p. 1.000 (soit 0 gr. 01 d'essence) donnent une réaction rouge visible. Enfin, 10 cc. de solution alcoolique à 0,5 p. 1.000 (soit 0 gr. 005 d'essence) ne donnent pas de coloration.

Essences de canelle de Ceylan et de canelle de Chine. — 10 cc. de solution à 20 p. 1.000 ne donnent pas de réaction.

Essences de coriandre et d'orange. — 10 cc. de solution à 20 p. 1 000 donnent une légère coloration rouge.

Essence de citron. — 10 cc. de solution à 20 p. 1.000 donnent une coloration rouge assez foncée.

En étendant cette solution au 1/10 et opérant sur 10 cc. (soit 0,02 d'essence), on obtient une légère coloration rouge.

Essence de fenouil. — 10 cc. de solution à 20 p. 1.000 donnent une légère coloration rouge.

Essence de menthe. — 10 cc. de solution à 20 p. 1.000 ne donnent pas de coloration.

Application de la réaction de Legal à divers constituants des essences. — *Thuyone.* — La réaction est nette avec 0 gr. 002 de thuyone dissoute dans 10 cc. d'alcool; elle est douteuse avec 0 gr. 001.

Citral. — Avec 0 gr. 002 de citral dissous dans 10 cc. d'alcool, on a une coloration rouge nette, mais différente de celle que donne la thuyone. La réaction est douteuse avec 0 gr. 001.

Carvol. — Avec 0 gr. 020 de carvol dissous dans 10 cc. d'al-

cool, on a une réaction rouge-orangé. La réaction est encore nette avec 0gr. 010 de carvol ; elle est à peine visible avec 0 gr. 005.

Anéthol. — Pas de réaction avec la solution à 20 p. 1.000.

Aldéhyde anisique. — 10 cc. de solution à 20 p. 1.000 donnent, après l'addition de la soude, une coloration rouge, puis jaune. En ajoutant l'acide acétique, on observe une coloration vert-clair.

Acide anisique. — Pas de réaction.

Acide cuminique. — Avec 10 cc. de solution à 20 p. 1.000, réaction vert clair.

Aldéhyde cuminique. — Avec 10 cc. de solution alcoolique à 12 gr. 5 p. 1.000 (soit 0,125 d'aldéhyde), légère coloration rouge sale.

Aldéhyde cinnamique. — Avec 10 cc. de solution à 25 gr. p. 1.000, couleur indécise, rouge-marron sale, peu intense.

Cette coloration est encore visible avec la solution à 5 gr. p. 1.000.

Aldéhyde benzoïque. — Solution à 50 gr. par litre : pas de réaction rouge ; la liqueur devient jaune après addition de la soude.

Voici également les réactions que donnent l'aldéhyde éthylique et l'acétone :

Aldéhyde éthylique. — 10 cc. de solution à 1 gr. p. 1.000 (soit 0 gr. 010 d'aldéhyde) donnent une coloration analogue à celle de la thuyone et très fugace.

La solution à 0 gr. 5 p. 1.000 donne la réaction.

La solution à 0 gr. 2 p. 1.000 (soit 0,002 d'aldéhyde) donne une réaction à peine visible.

Acétone. — Avec l'acétone, la réaction est intense et très nette. La coloration obtenue est d'un beau rouge ; elle est encore visible avec 10 cc. de solution à 0 gr. 05 p. 1.000 (soit 0,0005 d'acétone).

La réaction est plus sensible et plus nette lorsqu'on opère sur les solutions alcooliques à 50-60° que sur les solutions à 95°.

En résumé, les principaux constituants des essences donnant la réaction de Legal sont la thuyone, le citral et le carvol. Les colorations que donnent ces trois corps présentent certaines différences. Voici, par exemple, comment se comportent les solutions à 2 p. 1.000.

Thuyone. — Belle coloration rouge-groseille, disparaissant assez rapidement.

Citral. — Couleur plus intense, mais rouge-orangé ; bien moins fugace que celle de la thuyone.

Carvol. — Coloration bien plus faible, se rapprochant assez de celle de la thuyone; peu fugace.

Le citral, qui peut se rencontrer fréquemment dans les liqueurs, peut être éliminé en même temps que les autres corps à fonction aldéhydique en opérant la condensation au moyen du phosphate d'aniline. La thuyone se retrouve intégralement, après la condensation, ainsi que le montre l'expérience suivante :

0 gr. 250 de thuyone, dissoute dans 100 cc. d'alcool à 50°, sont additionnés de 1 cc. d'aniline et de 1 cc. d'acide phosphorique sirupeux ; on chauffe pendant trois quarts d'heure au réfrigérant ascendant, à une douce ébullition, puis on laisse refroidir; on distille, de manière à recueillir environ 90 cc.; on complète le volume du distillatum à 100 cc. Celui-ci, essayé comparativement avec une solution alcoolique de thuyone de même concentration, donne une réaction colorée identique.

On obtient des résultats analogues en opérant avec une solution alcoolique de carvol.

Examen des absinthes et liqueurs. — Voici comment nous opérons la recherche de l'essence d'absinthe dans ces liqueurs : 200 cc. de liqueur d'absinthe, additionnés de 20 cc. d'eau, sont distillés en présence de quelques grains de ponce ; on recueille 200 cc. de distillatum, qu'on additionne de 1 cc. d'aniline pure et de 1 cc. d'acide phosphorique sirupeux; on chauffe pendant une heure au réfrigérant ascendant; on laisse refroidir ; on ajoute 20 cc. d'eau; on distille et l'on recueille 200 cc.; le liquide distillé, placé dans une boule à décantation de 1 litre, est additionné de 120 cc. d'éther à 65° ; on agite, puis on ajoute 400 cc. d'eau; lorsque la couche éthérée (dont le volume est de 50 cc. environ) est séparée, on enlève la couche inférieure; on verse la couche éthérée dans un vase de verre à fond plat de 7 centim. de diamètre sur 5 centim. de hauteur; on ajoute 10 cc. d'alcool à 95°, et l'on abandonne jusqu'au lendemain à la température ordinaire; le résidu, dont le volume est de 5 cc. environ (1), est repris par un peu d'alcool, et l'on essaie la réaction de Legal sur ce liquide.

En opérant ainsi avec 200 cc. d'alcool à 50°, renfermant 0 gr. 005 de thuyone, on retrouve intégralement celle-ci dans le liquide obtenu finalement.

Cette méthode est donc susceptible de donner des indications assez précises pour la recherche de la thuyone dans les apéritifs et liqueurs.

(1) On obtient ce résultat en opérant à une température moyenne ; il suffirait d'augmenter un peu le volume d'alcool ajouté à l'éther si le volume final était trop réduit.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau procédé de dosage du soufre dans les matières organiques — M. I. BAY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 février 1908). — Le dosage du soufre dans les matières organiques s'effectue ordinairement par le procédé Carius, qui consiste à attaquer la matière organique en tube scellé et à haute température par AzO^3H fumant et à doser SO^4H^2 formé. Ce procédé est très exact, mais la manipulation des tubes scellés est délicate et parfois dangereuse. De plus, l'opération est assez longue. C'est pourquoi nous proposons un autre procédé plus facile, plus rapide et cependant exact.

La matière organique est brûlée dans un tube baïonnette, pareil à ceux qui servent en analyse élémentaire, en présence du carbonate de soude sec et de la magnésie calcinée, et la combustion est achevée, comme à l'ordinaire, dans l'oxygène. Le soufre se combine aux sels de soude et de magnésie pour donner des sulfates. Pour plus de sûreté, on adapte au tube à combustion un tube de Liebig, contenant de la soude bromée, afin de retenir les dernières traces de produits sulfurés qui auraient pu échapper à la magnésie et au carbonate de soude.

Après la combustion, le tube à analyse et le tube de Liebig sont vidés dans une capsule ; on dissout la matière dans HCl étendu ; on fait bouillir pour chasser le brome ; on filtre et, dans la liqueur limpide, on précipite par le chlorure de baryum SO^4H^2 formé.

Le tube à combustion est rempli de la façon suivante : au fond, un tortillon de fibres d'amiante de 3 centimètres de longueur ; puis, sur 10 centimètres environ, un mélange de carbonate de soude et de magnésie à poids égaux ; ensuite, sur 10 centimètres, la matière à analyser (si elle est solide), mélangée avec le carbonate de soude et la magnésie ; si la matière à analyser est liquide, on la met dans une petite ampoule en verre mince, comme on fait pour l'analyse élémentaire ; à la suite, 20 centim. du mélange à poids égaux de carbonate de soude et de magnésie : puis 20 centim. de magnésie ; enfin, un tortillon de fibres d'amiante.

Le carbonate de soude et la magnésie sont préalablement desséchés, et une opération à blanc fait connaître la quantité de soufre contenue dans les réactifs, quantité qu'il faut retrancher du résultat.

Nous avons effectué des dosages comparatifs par notre procédé et par le procédé Carius sur les corps suivants : mercaptan méthylique, sulfocyanate d'éthyle, sulfure d'éthyle, sulfocyanate

d'allyle, sulfure d'allyle, acide α-thiophénique, thiophène, et nous avons consigné les résultats dans le tableau qui suit :

Substances.	Formules.	Soufre p. 100, procédé Carius	Soufre p. 100, procédé Bay
Mercaptan méthylique.	C^2H^5SH	51,60	51,55
Sulfocyanate d'éthyle.	C^2H^5SCAz	36,80	36,76
Sulfure d'éthyle . .	$(C^2H^5)^2S$	35,53	35,55
Sulfocyanate d'allyle .	C^3H^5SCAz	32,31	32,24
Sulfure d'allyle. . .	$(C^3H^5)^2S$	28,07	28,00
Acide α-thiophénique .	$C^4H^3S-COOH$	25,76	25,75
Thiophène	C^4H^4S	38,09	38,02

Titrage des solutions d'hyposulfite de soude. — M. DEFRANCE (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1908). — On titre ordinairement les solutions d'hyposulfite de soude à l'aide d'une solution d'iode; en 1903, MM. Imbert, Lavit et Debono ont proposé une autre méthode consistant à traiter la solution par un excès de nitrate d'argent; il se forme de l'hyposulfite d'argent, qui est instable et se transforme en sulfure d'argent, qu'on pèse.

M. Defrance propose une méthode qui utilise la réaction de MM. Imbert, Lavit et Debono, mais, au lieu de peser le sulfure d'argent, il titre l'excès de nitrate d'argent, soit par la méthode Charpentier-Volhard, soit par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès.

Méthode Charpentier-Volhard. — On prend 5 à 20 cc. de la solution d'hyposulfite de soude à titrer (10 cc. si cette solution renferme environ 24gr.80 d'hyposulfite de soude) ; on ajoute une quantité connue et en excès de nitrate d'argent; on chauffe en agitant jusqu'à ce que le précipité de sulfure d'argent soit bien aggloméré et que le liquide surnageant soit limpide ; après refroidissement, on ajoute 150 cc. d'eau, 5 cc. d'une solution d'alun de fer saturée à froid et q. s. d'AzO^3H pour décolorer à peu près exactement; on verse de la solution de sulfocyanure d'ammonium correspondant à la solution de nitrate d'argent; on s'arrête lorsqu'on obtient la coloration rosée habituelle, que le précipité noir de sulfure d'argent n'empêche pas de saisir si l'on a soin de laisser déposer pendant quelques secondes avant d'ajouter une nouvelle quantité de sulfocyanure. De la quantité de sulfocyanure employé, on déduit facilement l'excès de nitrate d'argent et par suite le poids d'hyposulfite de soude.

En faisant des essais sur des solutions contenant des quantités connues d'hyposulfite de soude, M. Defrance a obtenu des résultats se rapprochant sensiblement de ces quantités.

2° *Méthode cyano-argentimétrique de Denigès.* — On prend de 5 à 20 cc. de solution d'hyposulfite de soude, comme précé-

demment; on verse un volume connu et en excès de nitrate d'argent; on chauffe; après refroidissement, on ajoute 100 cc. d'eau, un nombre de cc. de solution de cyanure de potassium correspondant au volume de nitrate d'argent employé, 10 cc. d'ammoniaque, 10 gouttes de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 et q. s. de solution de nitrate d'argent pour obtenir le trouble caractéristique. De la quantité de nitrate d'argent employé, on déduit facilement le poids d'hyposulfite de soude.

Avec cette méthode, M. Defrance a obtenu des résultats aussi satisfaisants qu'avec la méthode Charpentier-Volhard, mais il préfère cette dernière, parce qu'elle est plus rapide.

Dosage du sucre de lait. — M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1908). — Dans un vase cylindrique de 150 cc. environ, on introduit 92 cc. d'une liqueur aqueuse renfermant 5 millièmes d'acétate mercurique et 2 millièmes d'acide acétique cristallisable ; on ajoute 10 cc. de lait ; on agite et l'on filtre ; le filtratum est agité, pendant quelques instants, avec un excès de poudre de zinc et filtré à nouveau ; le liquide filtré est alors placé dans une burette de Mohr et versé peu à peu dans un flacon d'Erlenmeyer contenant 10 cc. de liqueur cupropotassique, 5 cc. de lessive de potasse et 50 cc. d'eau distillée, qu'on maintient constamment en ébullition ; on verse du liquide jusqu'à ce que la réduction soit complète.

Si la liqueur cupropotassique a été titrée de façon à correspondre, pour 10 cc., à 0gr.05 de glucose ou à 0gr.0635 de lactose anhydre, et qu'il ait fallu employer n cc. de liquide filtré, la quantité de lactose anhydre contenue dans un litre de lait sera donnée par la formule :

$$x = \frac{0,0635 \times 100 \times 100}{n} = \frac{635}{n}$$

On sait qu'à l'émission, le lait présente une réaction acide et qu'il faut, en moyenne, 165 cc. d'une liqueur alcaline N/10 pour saturer un litre de lait, ce qui représente 1gr.485 d'acide lactique libre, correspondant à 1gr.4569 de lactose anhydre, 1 cc. de liqueur alcaline N/10 équivalant à 0gr.009 d'acide lactique ou à 0gr.0088 de lactose anhydre. Il est donc indispensable de doser l'acidité du lait et d'ajouter, s'il y a lieu, au lactose anhydre, déterminé dans l'opération ci-dessus, celui qui correspond à la quantité d'acide lactique trouvée, diminuée de 1gr.485. Exemple : soit un lait ayant une acidité correspondant, par litre, à 190 cc. de potasse décinormale ; la quantité de lactose anhydre à ajouter au dosage sera donnée par la formule :

$$x = 190 - 165 \times 0,0088 = 0\text{gr}.22$$

Dosage des matières albuminoïdes dans le lait de femme. — M. ET. BARRAL (*Lyon médical* du 15 mars 1908). — M. Barral propose de recourir, pour le dosage des albuminoïdes dans le lait de femme, aux deux méthodes suivantes, qui sont des variantes de la méthode officielle.

1° *Méthode au formol.* — Cette méthode consiste à verser dans le tube d'un centrifugeur, préalablement taré avec un agitateur, 25 cc. d'alcool à 65°, contenant par litre 1 cc. d'acide acétique et 20 cc. de formol ; on chauffe au bain-marie vers 75-80° : on verse dans le tube 10 cc. de lait mesuré avec une pipette, en évitant d'agiter ; on met le tube dans l'eau froide ; au bout d'une demi-heure, on centrifuge pendant une minute ; on rend le liquide homogène en retournant le tube quatre ou cinq fois ; après un repos d'un quart d'heure, on centrifuge de nouveau pendant 10 minutes ; on décante le liquide limpide dans un ballon jaugé de 100 cc.

On lave deux fois par centrifugation le coagulum attaché au fond du tube, en le délayant chaque fois avec un agitateur dans 25 cc. d'alcool à 50-55° ; on décante chaque fois les liquides dans le ballon de 100 cc., qu'on remplit au trait pour faire le dosage du lactose, en ayant soin de faire une correction pour le formol.

Au lieu de doser le lactose dans les liquides réunis, ce qui nécessiterait la correction ci-dessus indiquée, il est plus simple de doser directement le lactose par la liqueur de Fehling dans le lait étendu à 10 fois son volume primitif. Pour ce dosage, il suffit de 3 cc. de lait dilué à 30 cc.

Si l'on veut utiliser le liquide alcoolique, on détermine une fois pour toutes quel est le pouvoir réducteur, sur la liqueur de Fehling, d'une solution obtenue en diluant 25 cc. de l'alcool à 65° formolé et acidulé.

Le coagulum est ensuite lavé par centrifugation, d'abord avec un mélange d'éther à 65° (20 cc.) et d'alcool à 95° (10 cc.), puis deux fois avec l'éther à 65° ; on distille les liqueurs éthéro-alcooliques dans un ballon taré ; on sèche à 105°, et l'on pèse le beurre.

Avec l'agitateur, on divise le coagulum des matières albuminoïdes ; on laisse évaporer l'éther pendant quelques instants ; on dessèche à 155° ; on pèse le tube et l'agitateur après refroidissement. L'augmentation de poids, multipliée par 101, donne le poids des matières albuminoïdes.

Comme la caséine entraîne toujours une petite quantité de sels minéraux, on fait la correction en déterminant le poids des cendres, en incinérant un poids connu du coagulum des matières albuminoïdes. Cette correction est très faible ; on peut la faire approximativement en multipliant par 0,97 le poids obtenu.

Les résultats que donne cette méthode concordent assez bien avec les chiffres qu'on obtient en calculant les albuminoïdes d'après l'azote total.

	I	II	III	IV
Albuminoïdes par le formol . .	13,11	17,56	23,37	17,64
— par l'azote total .	13,98	17,78	23,82	18,31

Si l'on ne possède pas de centifugeur, on peut faire le dosage des albuminoïdes et l'analyse complète du lait par la méthode officielle, à la condition d'employer l'acool formolé indiqué ci-dessus.

2° *Méthode à l'alcool méthylique.* — Avec cette méthode, on verse goutte à goutte 10 cc. de lait dans 25 cc. d'alcool méthylique contenant 20 p. 100 d'eau et additionné d'une goutte d'acide acétique ; on lave deux fois avec l'alcool méthylique contenant environ 40 p. 100 d'eau.

On peut aussi, lorsqu'on ne peut pas se servir d'un centrifugeur, opérer par la méthode officielle, en remplaçant l'alcool ordinaire à 65° par l'alcool méthylique à 80 p. 100, acidulé d'une goutte d'acide acétique.

Dosage de l'acétone dans l'urine. — M. ECHEMAN (*Archives médicales d'Angers* du 20 juillet 1902). — Pour doser l'acétone dans l'urine, on emploie ordinairement un procédé consistant à distiller l'urine, à ajouter au distillatum de l'iode et de la soude et à peser l'iodoforme formé après l'avoir dissous dans l'éther et après avoir évaporé la solution éthérée. Ce procédé n'est pas toujours exact, attendu que l'urine peut renfermer, en même temps que l'acétone, de l'alcool, qui donne aussi lieu à la formation d'iodoforme dans les mêmes conditions ; d'autre part, l'éther employé pour dissoudre l'iodoforme a aussi la propriété de donner de l'iodoforme avec l'iode et la soude.

M. Echeman propose le procédé suivant : on distille l'urine au dixième, c'est-à-dire de manière à obtenir un distillatum dont le volume est égal au dixième du volume de l'urine distillée ; on prend 10cc. de ce distillatum, qu'on additionne de 4 gouttes de solution de nitroprussiate de soude à 10 p. 100, 2 gouttes de lessive de soude et 4 gouttes d'acide acétique, et l'on ajoute de l'eau distillée pour compléter 20 cc.

D'autre part, on prend 1 cc. de solution titrée d'acétone à 0gr.50 p. 1.000 ; on ajoute 10 cc environ d'eau distillée et les mêmes quantités de solution de nitroprussiate de soude, de lessive de soude et d'acide acétique que précédemment, et l'on complète aussi 20 cc.

On examine ensuite les deux liquides au colorimètre, et l'on

note les hauteurs correspondantes à chacun d'eux. Soient H et H' ces hauteurs ; on peut établir la relation

$$\frac{H}{H'} = \frac{0,5}{x} ; \text{ d'où } x = 0,5 \times \frac{H}{H'}$$

En tenant compte de la dilution de la solution d'acétone et du rapport entre les quantités de distillatum et d'urine mise en expérience, on obtient le résultat final

$$x = \frac{0.5}{10 \times 10} \times \frac{H}{H'}$$

Deuxième procédé. — On prépare une solution de nitroprussiate de soude à 10 p. 100 et une solution d'acétone à 5 p. 1.000 ; on prend 10 cc. de cette solution d'acétone (correspondant à 0gr.05 d'acétone), qu'on additionne de 5 cc. de solution de nitroprussiate de soude, de 50 gouttes de soude caustique, de 5 cc. d'acide acétique et de quantité suffisante d'eau pour faire 500 cc. ; on prend 12 tubes jaugés, dans lesquels on introduit 50, 40, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2 et 1 cc. de ce liquide ; on note sur chacun de ces tubes la quantité d'acétone qu'il renferme et l'on complète le volume de 50 cc. dans chaque tube.

D'autre part, on prend 10 cc. du distillatum provenant de la distillation au dixième de l'urine à analyser ; on ajoute à ce distillatum, dans le même ordre, les mêmes éléments que dans l'opération précédente ; on amène le volume à 50 cc. dans un tube semblable aux tubes ci-dessus mentionnés, et l'on compare la coloration avec celle du liquide contenu dans ces tubes.

Troisième procédé. — Ce procédé est peut-être un peu moins exact, mais il est plus simple. Dans un tube gradué d'une contenance de 50 cc. environ, on place successivement 5 cc. de solution d'acétone à 0,50 p. 1.000, 1 cc. de solution de nitroprussiate de potasse à 10 p. 100, 10 gouttes de lessive de soude, 1 cc. d'acide acétique et quantité suffisante d'eau pour faire exactement 10 cc.

Dans un tube identique, on prend 5 cc. du distillatum provenant de la distillation au dixième de l'urine à analyser, et l'on ajoute, dans le même ordre, les mêmes éléments que dans la précédente opération.

On compare alors la coloration des deux tubes, et, dans le tube qui contient le liquide le plus coloré, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour arriver à l'égalité de teinte dans les deux tubes ; la quantité d'eau ajoutée étant déterminée avec soin, on peut établir la relation suivante :

Appelant x la quantité d'acétone contenue dans les 5 cc. de distillatum, n la quantité d'eau en cc. qu'il a fallu ajouter, on a, en admettant, ce qui est le plus fréquent, que ce soit la solution d'acétone qu'il ait fallu diluer :

$$\frac{x}{0,00025} = \frac{10}{10+n}\ ;\ \text{d'où } x = \frac{10 \times 0,00025}{10+n}$$

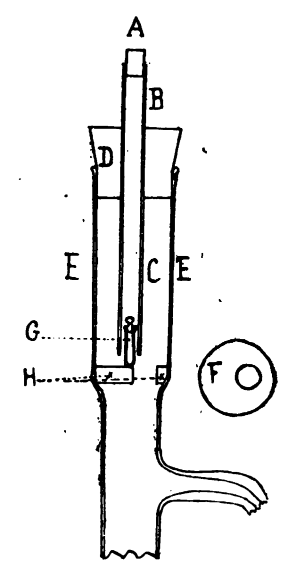
Rapportant au litre, on a :

$$x = \frac{20 \times 10 \times 0,00025}{10+n} = \frac{0,05}{10+n}$$

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Modification apportée à l'appareil de Victor Meyer pour la détermination des densités de vapeur. — M. T. S. PATTERSON (*Chemical News*, 1908, p. 73). — La figure ci-contre représente cette modification, qui, dans beaucoup de cas, peut présenter de sérieux avantages.

La partie supérieure de l'appareil de Meyer porte une partie élargie E, et, à la partie inférieure de ce renflement, est disposé un bouchon F, dont l'épaisseur doit être d'environ 1/2 centimètre ; ce bouchon porte un trou percé excentriquement, dont le diamètre est d'environ 1/2 centimètre ; la figure représente en H, la coupe de ce bouchon. La partie supérieure de E est fermée par un bouchon de caoutchouc D, qui porte un trou percé obliquement dans lequel est placé un tube B C de 1/2 centimètre de diamètre ; ce tube est fermé par un petit bouchon de caoutchouc A.



Pour déterminer une densité de vapeur avec cet appareil, on commence par chasser l'air complètement par chauffage du ballon inférieur ; le bouchon A est enlevé, et le petit tube d'Hoffmann G, contenant une quantité pesée de substance, est introduit dans le tube B C, et le bouchon A est remis en place. Pour faire au moment opportun, tomber dans le ballon le petit tube, il suffit d'incliner le tube B C de manière convenable, de façon à amener la partie inférieure du petit tube dans l'ouverture du bouchon F ; l'élasticité du bouchon en caoutchouc D permet de faire cette manœuvre avec la plus grande facilité et sans perdre aucune trace de substance.

Un avantage de ce dispositif est que le petit tube est toujours maintenu dans une position verticale et qu'aucune perte de substance ne peut avoir lieu jusqu'à ce que celle-ci ait atteint la partie chauffée de l'appareil. H. C.

Recherche du sulfite de soude en présence du sulfate de soude et de l'hyposulfite de soude. — MM. FRANK E. WESTON et C. W. JEFFREYS (*Chemical News*, 1908, p. 85). — La méthode usuelle pour rechercher la présence de ces trois sels, lorsqu'ils se trouvent ensemble, n'est pas complètement satisfaisante, car si à leur solution on ajoute du chlorure de baryum, on n'obtient pas seulement un précipité de sulfate de baryte et de sulfite de baryte, mais aussi un précipité d'hyposulfite de baryte, dont la proportion augmente suivant la quantité d'hyposulfite de soude. De ce fait, après filtration du mélange des trois précipités et lavage de celui-ci, si on le met en digestion avec HCl dilué, puis si l'on filtre et si l'on ajoute au filtratum de l'eau de chlore, le précipité de sulfate de baryte qui se forme n'est pas simplement dû à la présence du sulfite de baryum, mais aussi à l'hyposulfite de baryum.

Les auteurs ont trouvé un mode d'essai qui permet de décéler avec certitude la présence du sulfate de soude dans un mélange contenant aussi du sulfite de soude et de l'hyposulfite de soude; cet essai peut s'appliquer également en présence de sulfite et d'hyposulfite des autres alcalis.

Cette méthode est basée sur les faits suivants :

a) Insolubilité dans l'eau du sulfate de plomb, du sulfite de plomb et de l'hyposulfite de plomb ;

b) Solubilité dans une solution d'hyposulfite de soude, du sulfate de plomb et de l'hyposulfite de plomb, et insolubilité dans la même solution du sulfite de plomb.

L'essai doit être fait de la façon suivante :

A 5 cc. d'une solution contenant 0 gr. 050 à 0 g. 100 du mélange des trois sels, on ajoute une solution de nitrate ou d'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Celui-ci est blanc (1) et il est constitué par du sulfate, du sulfite et de l'hyposulfite de plomb ; on ajoute à ce précipité 5 à 6 cc. d'une solution d'hyposulfite de soude contenant son poids moléculaire en grammes de sel par litre, et on l'agite ; on filtre et on lave le sulfite de plomb resté sur le filtre avec de l'eau jusqu'à élimination complète de toute trace d'hyposulfite de soude ; on ajoute ensuite sur le filtre 3 à 4 cc. de SO^4H^2 dilué, et l'on recueille le filtratum dans un tube à essai. L'acide sulfureux contenu dans

(1) Le mélange des trois précipités est lavé par décantation après l'avoir laissé déposer.

ce dernier peut être décelé par sa propriété de décolorer une solution de permanganate de potasse. H. C.

Nouvelles méthodes pour la recherche, le dosage et la séparation du nickel, — M. H. WEBER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 162). — L. Tschugayeff a recommandé l'α-diméthylglyoxime comme réactif extrêmement sensible et caractéristique du nickel. La liqueur à essayer est additionnée d'un grand excès d'ammoniaque, de façon à former, avec le cobalt qui peut se trouver présent, des combinaisons ammoniacales complexes; on ajoute un excès de diméthylglyoxime, et l'on chauffe à l'ébullition pendant peu de temps; en présence de fortes quantités de nickel, il se forme un précipité rouge-écarlate; les petites quantités de nickel sont decelées par une mousse rouge. S'il y a seulement des traces de nickel, on obtient, par le refroidissement, un précipité rose, qui est rendu plus visible après qu'on a filtré et lavé avec un peu d'eau. Comme contrôle, on peut dissoudre ce précipité desséché dans un mélange bouillant d'alcool et de chloroforme, évaporer la solution et identifier les petites aiguilles de nickel-diméthylglyoxime par l'examen microscopique. De cette manière, on peut déceler encore distinctement 0 milligr.1 de nickel en présence de 500 milligr. de cobalt. Dans une solution de nickel pur ou contenant seulement 10 fois son poids de cobalt, une dilution de 1 : 400.000 donne encore des résultats positifs.

La diméthylglyoxime est aussi un réactif sensible pour le cobalt. Si le nickel est accompagné de cobalt, on sépare le premier du second par filtration, et le filtratum se colore en rouge pâle après un long repos. Par addition d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, de sulfure d'ammonium ou de sulfure de sodium, le mélange prend, au bout de peu de temps, une coloration d'abord bleu-violacé, puis rouge foncé. La solution de cobalt essayée ne doit pas contenir plus de 1 milligr. de cobalt pour 10 cc.

M. O. Brunck emploie la diméthylglyoxime pour le dosage du nickel et sa séparation d'avec les autres métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque. Si l'on ajoute à une solution neutre d'un sel de nickel une solution alcoolique de diméthylgloxime; si l'on neutralise l'acide mis en liberté avec l'ammoniaque et si l'on filtre, on ne trouve pas de nickel dans le filtratum. Un léger excès de réactif suffit pour la précipitation complète; le volume de l'alcool ne doit pas dépasser la moitié du volume de liquide à traiter. Le précipité est séché à 110-120° pendant trois quarts d'heure; sa formule est $C^8H^{14}Az^4O^4Ni$, et il contient 20,31 p. 100 de nickel.

La séparation du nickel et du zinc se fait de la manière la plus

simple au moyen de la diméthylglyoxime, soit en liqueur ammoniacale, soit en liqueur acétique. On opère de la même façon que pour la séparation du nickel et du cobalt. En liqueur acétique, il n'est pas nécessaire d'ajouter un excès notable de réactif ; c'est pourquoi on préfère cette manière d'opérer. Dans le filtratum acétique du précipité de nickel, on peut précipiter le zinc soit par l'hydrogène sulfuré, soit volumétriquement.

La séparation du manganèse d'avec le nickel se fait aussi bien que celle du zinc et se pratique d'une manière semblable. La précipitation se fait en liqueur acétique après addition d'acétate de soude.

La séparation du nickel et du fer par la diméthylglyoxime peut s'opérer de deux manières. Dans la première méthode, on engage le fer, qui se trouve à l'état d'ion ferrique, dans un sel complexe, et l'on empêche ainsi sa précipitation par l'ammoniaque. On ajoute à la solution de l'acide tartrique (1 gr. est suffisant) ; on dilue à 200-300 cc. ; on chauffe et l'on précipite par l'oxime et AzH^3, la première en léger excès seulement.

Dans la deuxième méthode, on évite l'emploi de l'acide tartrique, et l'on précipite en liqueur acétique en l'absence complète d'ions ferriques. On réduit le sel ferrique par chauffage de la solution avec l'acide sulfureux ; on ajoute de la lessive de potasse jusqu'à apparition d'un léger précipité, qu'on redissout avec quelques gouttes d'HCl ; après une autre addition de 5 cc. d'acide sulfureux, on dilue avec de l'eau chaude à 200-300 cc. ; on ajoute l'oxime en léger excès, puis de la liqueur d'acétate de soude, jusqu'à apparition d'un précipité persistant ; on ajoute encore 2 gr. d'acétate et l'on filtre.

On peut également séparer le nickel de l'aluminium par la diméthylglyoxime, en liqueur ammoniacale et en présence de l'acide tartrique.

La séparation du nickel et du chrome réussit en présence de l'acide tartrique et des sels ammoniacaux.

N. B.

Dosage volumétrique du zinc. — MM. NISSENSON et KETTENHEIL (*Comptes rendus du VIe Congrès chimie appliquée*, 1906). — Les auteurs décrivent la méthode de dosage volumétrique du zinc de Schaffner, telle qu'elle est pratiquée dans presque toute l'Allemagne.

0 gr. 5 ou 1 gr. de matière, si elle contient moins de 30 p. 100 de zinc, sont attaqués par HCl à l'ébullition, jusqu'à disparition de H^2S, puis évaporés avec 3 cc. de SO^4H^2 et 7 cc. d'AzO^3H jusqu'à apparition de fumées blanches ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'eau bouillante ; s'il y a du cuivre, on précipite par l'hyposulfite de soude (7 cc. d'une solution au 1/10), et, s'il y

a du cadmium, par H^2S ; on fait ensuite bouillir après filtration, afin de chasser H^2S ou l'acide sulfureux ; on peroxyde par l'eau de brome ou le peroxyde de sodium ou l'eau oxygénée, et l'on précipite le fer et le manganèse par l'ammoniaque ; le précipité, lavé à deux reprises successives, est redissous par HCl bouillant, réoxydé s'il y a lieu, puis reprécipité par l'ammoniaque ; le liquide filtré est étendu à 500 cc., abandonné au repos pendant une nuit, puis titré à l'aide d'une solution de sulfure de sodium à 40 gr. par litre.

Pour une prise d'essai de 0 gr. 5, 1 cc. de la liqueur de sulfure de sodium correspond à environ 2 p. 100 de zinc.

Le titrage du sulfure se fait en pesant environ 0 gr.20 à 0 gr.25 de zinc chimiquement pur, dissous dans 12 cc. d'HCl et 3 cc. d'AzO^3H ; on dilue, puis on ajoute 20 cc. d'ammoniaque, et on laisse en contact pendant une nuit, après avoir fait un volume de 500 cc.

En Allemagne, on fait un titrage type au commencement et à la fin d'une série d'analyses, contrairement au procédé belge et français, consistant à titrer simultanément le type et les minerais, à l'aide de deux ou plusieurs burettes.

On emploie en Allemagne un papier au plomb nommé papier Polka. Pour le titrage, on fait tomber sur ce papier glacé une goutte de la liqueur, puis on compte jusqu'à 20 (20 secondes) ; on fait alors tomber une deuxième goutte, qu'on enlève aussitôt, et l'on voit si la première goutte a laissé une marque brunâtre.

P. T.

Recherche de l'ozone, du peroxyde d'azote et du peroxyde d'hydrogène dans un mélange de gaz. — MM. E. H. KEISER et L. Mc. MASTER (*Americ. chem. Journal*, 1908, p. 96). — L'ozone peut être recherché en présence de peroxyde d'azote et de peroxyde d'hydrogène en faisant passer le mélange gazeux dans une solution diluée de permanganate de potasse, puis dans une solution contenant de l'iodure de potassium et de l'amidon. Le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde d'azote sont instantanément réduits par le permanganate, lequel n'a aucune action sur l'ozone.

Pour rechercher le peroxyde d'azote, le mélange gazeux est envoyé dans un tube contenant du peroxyde de manganèse, qui décompose l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, mais laisse le peroxyde d'azote intact ; ce gaz peut être identifié par son action sur le permanganate de potasse ou par la formation de nitrite de soude lorsqu'on le reçoit dans une solution d'hydrate de soude pur.

Le peroxyde d'hydrogène peut être recherché par la formation de bleu de Prusse dans une solution contenant du ferricyanure de potassium et du chlorure ferrique ; ni l'ozone, ni le peroxyde

d'azote ne donnent cette réaction, qui peut cependant être obtenue lorsque la solution est exposée à l'air pendant quelques heures.

En mettant à profit ces réactions, les auteurs montrent que le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde d'azote se forment lorsqu'on brûle de l'hydrogène dans l'air. Une décharge électrique silencieuse à 2.160 volts produit dans l'air seulement de l'ozone.

L'action de SO^4H^2 concentré sur le bioxyde de baryum donne seulement de l'ozone, à moins que du nitrate de baryum ne s'y trouve comme impureté ; dans ce cas, il se produit aussi du peroxyde d'azote.

Le phosphore humide, s'oxydant lentement à l'air, donne de l'ozone et du peroxyde d'azote, mais pas de peroxyde d'hydrogène.

De l'air qui traverse un arc électrique contient les trois gaz.

H. C.

Dosage de l'acide phosphorique. — MM. COBLENTZ et OTTO MAY (*American Journal of pharmacy*, 1908, p. 151). — La meilleure méthode de dosage de l'acide phosphorique est celle de Christensen. Elle est basée sur l'action réciproque de l'acide phosphorique sur le bromate et l'iodure de potassium :

$$6PO^4H^3 + 6KI + BrO^3K = 6PO^4H^2K + 3I^2 + KBr + 3H^2O$$

Dans un flacon à l'émeri de 150 cc., on introduit 5 cc. de la solution d'acide phosphorique avec 2 gr. d'iodure de potassium, 5 cc. d'une solution saturée de bromate de potasse et 30 cc. d'eau. Le flacon, soigneusement bouché, est maintenu au bain-marie à 65° pendant 10 minutes, et l'iode mis en liberté est titré, après refroidissement, avec une solution décinormale d'hyposulfite de soude. On peut opérer à la température ordinaire en maintenant le contact pendant deux heures et demie à trois heures.

A. D.

Emploi de l'hydrate et de l'alcoolate de chloral, ainsi que de l'hydrate de bromal, pour les recherches chimiques, microscopiques et microchimiques. — M. SCHAER (*Apotheker Zeit.*, 1907, p. 1043). — L'auteur a déjà appelé l'attention sur les propriétés dissolvantes de l'hydrate de chloral ; les mêmes propriétés se retrouvent dans l'alcoolate de chloral et dans l'hydrate de bromal. Les solutions aqueuses concentrées (70 à 80 p. 100) des hydrates de chloral et de bromal et des solutions alcooliques d'alcoolate de chloral peuvent dissoudre un grand nombre de corps : les gommes, les gommes-résines, les essences, l'amidon, etc.

Ces mêmes solutions ayant encore la propriété de pénétrer les tissus végétaux, on peut s'en servir pour les recherches micros-

copiques ; d'autre part, étant donné leur pouvoir dissolvant à l'égard des glucosides et des alcaloïdes, elles peuvent être utilisées pour les recherches microchimiques.

Indice de réfraction de l'alcool. — M. L.-W. ANDREWS (*Journal of american chemical Society*, 1908, p. 353). — Les constantes de l'alcool absolu sont les suivantes :

Densité $\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$ 0.78510 ± 0,00001.

Indice de réfraction μ_D 1,35941 ± 0,00001 à + 25°.

Réfractomètre Zeiss 85°30 ± 0,02 à 25°.

Pouvoir réfringent $\frac{N_D - 1}{d} = 0,45833.$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,45779.$$

μ_D = indice de réfraction par rapport à l'air.

Une table indique les indices de réfraction par rapport à l'air et les degrés au réfractomètre des mélanges d'eau et d'alcool de 0 à 30 p. 100 d'eau.

Le maximum d'indice de réfraction (1,363315 à 25°) correspond à un hydrate $3C^2H^6O, 2H^2O$ renfermant 20,7 p. 100 d'eau et 79,3 d'alcool. A. D.

Détermination rapide de l'eau dans les produits alimentaires et autres. — M. W. THÖRNER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 148). — L'auteur déplace rapidement l'eau en mettant le produit analysé en suspension dans du pétrole, faisant bouillir celui-ci et déterminant le volume d'eau distillée recueillie. Il se sert, pour cette opération, d'un ballon à distillation fractionnée de 150 cc., dont la tubulure latérale, dirigée vers le haut, envoie les vapeurs, par un tube recourbé de 30 centim. de longueur et de 5 millim. de diamètre, dans un tube gradué placé dans une éprouvette pleine d'eau froide ; on s'arrange de manière que l'extrémité du tube de distillation soit toujours à peu de distance du niveau du distillatum dans le tube mesureur, afin d'éviter les erreurs résultant du mouillage du tube. On met dans le ballon 50 cc. de pétrole et une quantité du produit à analyser en rapport avec l'humidité présumée ; on chauffe doucement au début, puis peu à peu plus fortement ; la température monte à 150°-180°. Lorsqu'il n'y a plus de gouttelettes d'eau dans le col du ballon ni dans la partie relevée du tube abducteur, la distillation est terminée. Le volume du distillatum ne doit pas dépasser 15 à 18 cc. ; on laisse reposer pendant quelque temps pour que la séparation du pétrole et de

l'eau soit bien complète ; on lit le volume au 1/20 de cc., et l'on force habituellement la lecture de 1/10 de cc. pour tenir compte d'une petite quantité d'eau qui est toujours retenue ou perdue, ainsi que l'auteur l'a constaté.

Lorsqu'on traite des substances susceptibles de mousser à l'ébullition, on ajoute au mélange un peu de tannin sec.

La méthode s'applique à l'analyse des beurres, des viandes, etc. Pour les produits sucrés ou les farines, les résultats sont trop forts, par suite de la décomposition qu'ils subissent à haute température.

E. S.

Séparation du saccharose à l'aide du sulfate de chaux. — M. KASSNER. (*Berichte pharmac. Gesellschaft*, 1907, p. 243.) — L'auteur obtient un saccharate formé de cristaux microscopiques en faisant agir sur le saccharose, en présence de l'eau, de la chaux et du sulfate de chaux, à une température suffisamment basse. Le sulfate de chaux naturel peut être utilisé, mais le résultat est meilleur avec le sulfate de chaux calciné. Les quantités à employer sont les suivantes : 171 gr.3 de sucre de canne, 75 gr. de chaux, 70 gr. de sulfate de chaux calciné et 2 kil. 500 d'eau ; au bout de deux jours, après avoir agité fréquemment, 60 p. 100 du sucre sont entrés dans une combinaison insoluble, de laquelle on peut séparer le saccharose à l'aide de l'acide carbonique.

Le rendement est meilleur (73 p. 100) si l'on n'ajoute la chaux qu'après avoir laissé pendant quelque temps le sucre en contact avec le sulfate de chaux. Il est bon d'ajouter un excès de chaux.

L'auteur n'a pas réussi à séparer le sucre du jus de betteraves par ce procédé.

Recherche de l'acétone dans l'urine. — M. LANGE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 744). — Le procédé proposé par l'auteur est celui de Legal modifié ; on prend 15 cc. d'urine dans un tube ; on ajoute 1/2 ou 1 cc. d'acide acétique et quelques gouttes d'une solution récente de nitroprussiate de soude ; on verse avec précaution quelques gouttes d'ammoniaque ; si l'urine contient de l'acétone, il se forme un anneau violet à la surface de séparation des liquides. La confusion avec la créatinine est impossible.

Réaction pour déceler la présence de l'ergot de seigle dans la farine. — M. FERNAU (*Pharmaceutical Journal*, 1907, II, p. 11). — Pour isoler la sclérérythrine, on traite 10 gr. de farine par 20 cc. d'éther et 10 gouttes de SO^4H^2 dilué ; au bout de 6 heures de contact, on filtre, et le marc est lavé

avec 10cc. d'éther; la solution éthérée est additionnée de 15 gouttes d'une solution saturée de bicarbonate de soude, qui enlève la sclérérythrine et se colore en violet-rouge. A. D.

Recherche du bicarbonate de soude dans le lait. — M. F. FERRARI LELLI (*Arch. di farm. sper.*, 1906, p. 645). — A 10 cc. de lait, on ajoute un égal volume d'eau et 10 centigr. d'aspirine; on chauffe au bain-marie à 60° pendant 10 à 20 minutes; si le lait est normal, la caséine se rassemble à la partie supérieure du tube, et le liquide sous-jacent est limpide; en présence du bicarbonate de soude, le liquide reste opaque ou lactescent. On filtre, et, dans le liquide filtré, on ajoute 8 à 10 gouttes de chlorure ferrique en solution au dixième; avec le lait pur, on n'observe rien d'anormal, tandis que le bicarbonate de soude donne un abondant précipité jaune-rougeâtre. A. D.

Dosage de l'extrait sec du lait. — M. CECIL REVIS. (*The Analyst*, 1907, p. 284.) — Pour doser l'ensemble des substances solides du lait, l'auteur prend 2 gr.50 de lait dans une capsule plate de 7 centim. environ de diamètre; il ajoute 1 cc. d'acétone, et il chauffe pendant 12 minutes au bain-marie; les matières albuminoïdes sont précipitées, et, après qu'on a porté la capsule à l'étuve, dans laquelle on fait circuler un courant d'air, elles se transforment en une masse spongieuse, qui se dessèche facilement en deux heures.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique industrielle, commerciale, agricole, par G. Bourrey, ingénieur chimiste au Laboratoire d'essais des chemins de fer de l'Etat et E. Marquet, chimiste au Laboratoire d'essais des chemins de fer de l'Etat. Préface de MM. C. Matignon, L. Lindet et L. Guillet. Un volume de 1.000 pages (Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris). — Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 20 fr. — Les auteurs se sont proposé de faire un recueil complet des procédés d'analyse et d'essai destinés à contrôler scientifiquement la valeur des matières premières et des produits fabriqués.

Ce contrôle scientifique, comme le font remarquer MM. Matignon et Lindet dans l'introduction de l'ouvrage, s'impose aujourd'hui à l'industriel, au commerçant, à l'agriculteur, et le laboratoire est devenu l'auxiliaire indispensable de toute exploitation industrielle ou agricole.

Les administrations officielles ou privées doivent effectuer des essais de contrôle pour se rendre compte de la qualité des marchandises, de la valeur des fournitures, de l'exécution des clauses imposées par les cahiers des charges.

Ces essais portent sur les combustibles, les eaux, les huiles de graissage, les corps éclairants, les métaux, les cordages, les tissus, les matériaux de construction, les bois, les papiers, enfin sur les matières alimentaires.

Les multiples essais qu'on effectue dans la pratique ne sont pas exclusivement du domaine de la chimie analytique ; les essais physiques et mécaniques peuvent fournir d'utiles renseignements, et c'est pour cette raison que les auteurs les ont à juste titre considérés comme inséparables de l'analyse chimique proprement dite ; ils ont donné la description de procédés permettant, au moyen d'appareils simples, d'effectuer d'utiles déterminations relatives aux essais mécaniques et physiques. Dans cet ordre d'idées, la métallographie, méthode nouvelle d'investigation si précieuse en métallurgie, a reçu tout le développement que comportait un procédé ayant déjà rendu de grands services dans l'industrie.

Dans l'exposé des différentes méthodes, MM. Bourrey et Marquet n'ont pas perdu de vue que les procédés en usage dans les laboratoires industriels doivent être plus simples et plus rapides que ceux employés pour les recherches de science pure. Ils ont cherché avant tout à faire un livre technique, pouvant rendre d'utiles services dans les laboratoires pour l'examen des matières premières et des produits industriels, agricoles et commerciaux les plus importants.

Ils se sont adjoint plusieurs collaborateurs, qui ont traité, dans l'ouvrage, les sujets pour lesquels leur spécialité les rendait plus particulièrement compétents. De même, les introductions aux grandes divisions du livre ont été écrites par des savants dont les noms font autorité dans l'industrie minérale, l'agriculture, la métallurgie.

De nombreuses références bibliographiques permettent au lecteur de se reporter aux traités spéciaux pour rechercher la solution des questions nouvelles qui peuvent se poser dans la pratique industrielle.

Comme le disent justement les auteurs en tête de l'ouvrage : le *Traité d'analyse chimique industrielle, commerciale et agricole*, s'adresse à tous ceux qui, chimistes, industriels, experts, ingénieurs, agriculteurs, commerçants, ont besoin de pratiquer l'analyse chimique dans les laboratoires officiels ou privés pour se rendre compte de la valeur d'un produit, contrôler une fourniture, surveiller la marche d'une fabrication.

Les Nouveautés chimiques pour 1908, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. de 350 pages, avec 200 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc conserve, dans son ouvrage, le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique s'appliquant particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier de nouveaux dispositifs pour déterminer les densités des vapeurs, un nouveau microscope s'appliquant spécialement à la micrographie stéréoscopique et un spectrographe pouvant servir à la vision directe ou à la photographie des spectres.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouve décrits quelques nouveaux dispositifs de chauffage, de nouvelles colonnes à distiller, une étuve en amiante destinée à éviter la casse des ballons pendant une distillation fractionnée de liquides à point d'ébullition élevé, de nouveaux appareils à produire les gaz, de nouveaux siphons, de nouvelles trompes à faire le vide et de nouveaux agitateurs.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité s'appliquant à la chimie. On y trouve un nouveau régulateur d'énergie électrique et de nouveaux dispositifs pour l'oxydation au moyen de l'électrolyse.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouve de nouvelles burettes et pipettes, de nouveaux appareils pour le dosage volumétrique de l'hydrogène dans les substances minérales, de nouveaux appareils applicables à l'analyse des gaz, un nouveau calorimètre pour gaz et liquides combustibles, un appareil pour la recherche du phosphore, un fusiomètre pour l'analyse des colles et des gélatines, des appareils destinés au dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers, des appareils pour la recherche de l'arsenic, du cuivre du plomb et du zinc dans les vins, etc.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressant la bactériologie ; l'auteur y décrit en particulier des dispositifs pour le remplissage des ampoules destinées aux injections hypodermiques et des appareils à acide sulfureux liquide dont l'emploi rendra d'utiles services à l'industrie vinicole.

Précis de chimie analytique, par G. Denigès, professeur de chimie biologique à l'Université de Bordeaux, 3e édition ; 1 volume de 1075 pages (A. Maloine, 25, rue de l'Ecole de médecine, Paris).— La 3e édition de l'excellent ouvrage de M. Denigès est surtout caractérisée par l'introduction de la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius. L'auteur n'a pas, pour cela, modifié le plan d'exposition de son ouvrage ; il s'est borné à ajouter des paragraphes additionnels, dont les principaux sont ceux qui traitent de la théorie générale de l'ionisation et de l'application de cette théorie à l'alcalimétrie et à l'acidimétrie.

L'évolution de la vie, par Charlton Bastian, traduit de l'anglais par H. de Varigny. 1 vol. in-8 de la Bibliothèque scientifique internationale, avec gravures et planches hors texte (Félix Alcan, édit. 108, boulevard Saint-Germain). Prix : 6 fr. — Dans ce volume M. Charlton Bastian, l'ancien antagoniste de Pasteur, essaye de ressusciter les débats de la génération spontanée. Si la vie n'a pas été créée du dehors, elle a dû se créer du dedans et apparaître ainsi autrefois ; pourquoi ne continuerait-elle pas à faire de même aujourd'hui? Ainsi raisonne M. Charlton Bastian. Il ne se contente pas de raisonner ; il montre que, dans les solutions stérilisées, des êtres vivants apparaissent. Et cette genèse de la vie pourrait bien, d'après l'auteur anglais, avoir quelque chose à faire avec notre pathologie. Toute la question, on le sent, est de savoir si la stérilisation a été

suffisante. En tous cas, le livre de M. Bastian provoquera de nouvelles expériences.

Filtres à sable non submergé, par Louis Baudet, député d'Eure-et-Loir, secrétaire de la Commission d'hygiène publique de la Chambre des députés. Une brochure de 46 pages, avec 7 planches (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 1 fr. 50. — Rien ne préoccupe davantage les hygiénistes que l'alimentation des villes en eau potable. Après avoir cherché dans l'adduction de sources la solution de ce problème, on s'est aperçu qu'on ne peut pas toujours être assuré de leur pureté parfaite. Aussi s'est-on décidé à essayer de parer artificiellement à cet inconvénient par divers procédés de purification.

M. Baudet a eu, depuis 15 ans, l'occasion d'en expérimenter un grand nombre, et ses fonctions l'ont conduit à une solution pratique dans le procédé de filtration par le sable non submergé qu'a préconisé M. le docteur Miquel.

La simplicité d'installation et de fonctionnement, le prix modéré d'établissement et d'exploitation, la facilité d'étendre ou de restreindre l'importance des appareils, l'élasticité dont ils sont capables et surtout la sécurité absolue qu'ils donnent, tout concourt à rendre ce procédé intéressant.

Aussi, cet ouvrage ne s'adresse-t-il pas seulement aux ingénieurs et aux entrepreneurs, mais encore aux administrateurs municipaux et départementaux, aux hygiénistes et à tous ceux qui sont appelés à étudier la question de l'alimentation en eau potable.

Nouveau manuel du fabricant de couleurs (Laques, couleurs minérales, peintures préparées, peintures vernissées, aquarelle, pastels, encaustiques, etc.), par Ch. Coffignier, ingénieur, directeur de l'usine des couleurs et vernis « Astral » (B. Tignol, éditeur, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 10 fr — Dans cet ouvrage, essentiellement pratique, l'auteur s'est attaché à traiter avec détails les couleurs véritablement commerciales. La première partie est consacrée aux procédés généraux de fabrication. La seconde partie traite de la préparation de chaque couleur et ne comporte aucune répétition, les opérations communes ayant été traitées dès le premier chapitre. La troisième partie a trait à l'emploi des couleurs, broyage, peintures préparées, vernissées, gouaches, pastels, aquarelles, etc. Cet ouvrage, écrit par un spécialiste, sur un plan entièrement nouveau, sera certainement accueilli avec la plus grande faveur par tous ceux qui s'occupent de l'industrie des colorants et des couleurs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix de chimie de la Société industrielle de Rouen. — Ces prix seront distribués en avril 1909 par la Société industrielle

de Rouen. Les mémoires présentés au concours devront être adressés à M. le président de la Société, 2 rue Ampère, ou place de la Cathédrale, au plus tard le 30 septembre 1908.

Voici le programme des prix relatifs à la chimie :

I. — *Médaille d'or* pour une étude théorique et pratique du vaporisage et des couleurs vapeur imprimées sur tissu de coton.

II. — *Médaille d'or* pour une étude des préparations et mordants propres à fixer les principales matières colorantes solides sur la fibre de coton en impression ou en teinture.

III. — *Médaille d'or* pour une étude minutieuse des épaississants propres à l'impression des tissus de coton.

IV. — *Médaille d'or* pour un bleu d'azurage résistant aux acides, aux alcalis, au chlore, à l'air et à la lumière et aussi vif que le bleu d'outremer, tout en n'étant pas d'un prix plus élevé.

V. — *Médaille d'or* pour un manuel très pratique d'essais chimiques, manuscrit ou imprimé, indiquant la meilleure méthode de dosage en matière utile de chacun des produits employés dans les industries de la teinture et de l'impression.

VI. — *Médaille d'or* pour un nouveau moyen de fixer les couleurs artificielles présentant, sur les moyens actuellement employés, des avantages de solidité, sans être d'un prix trop élevé.

VII. — *Médaille de vermeil* pour une substance fournissant un apprêt inaltérable à l'humidité et aussi économique que les apprêts à la fécule.

VIII. — *Médaille d'or* pour une matière colorante rouge aussi solide que l'alizarine et se fixant sans mordant sur le coton.

IX. — *Médaille d'or* pour un rongeant pratique sur *colorants soufrés*, offrant des avantages réels sur les enlevages au chlorate.

X. — *Médaille d'or* pour un jaune franc et vif se fixant comme l'alizarine et donnant des nuances aussi solides que cette dernière.

XI. — *Médaille d'or* pour un vert transparent vif et intense, matière colorante unique, pouvant s'appliquer sur tissu de coton associé aux couleurs à l'alizarine, et aussi solide que ces dernières. Le prix devra en permettre l'emploi industriel.

XII. — *Médaille d'or* pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

XIII. — *Médaille d'or* pour la découverte et l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou *à la teinture*.

XIV. — *Médaille d'or* pour une nouvelle application de l'électricité aux arts chimiques.

XV. — *Médaille d'or* pour une méthode de dosage rapide et exact du cobalt et du nickel dans le minerai de la Nouvelle-Calédonie. (La Société met à la disposition des concurrents, sur leur demande, les échantillons de minerai qui leur seraient nécessaires).

XVI. — *Médaille d'argent* pour un répertoire *alphabétique*, manuscrit ou imprimé, en langue française ou allemande, contenant tous les corps de la chimie minérale et de la chimie organique, et indiquant la formule atomique, le poids moléculaire, les points d'ébullition, de fusion et de sublimation, l'état physique et la solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther, et autres propriétés générales. Un prix en espèces pourra être ajouté à la médaille, si le Comité de chimie juge que le travail le mérite.

XVII. — *Médaille d'or* pour un nouveau brûleur simple et pratique pour l'éclairage et le chauffage par l'alcool.

XVIII. — *Médaille d'or* pour l'application d'un procédé industriel d'extraction du soufre des pyrites de fer ou de cuivre.

XIX. — *Médaille d'or* pour les systèmes de lampes d'éclairage simples et pratiques, permettant de produire et de brûler l'acétylène sans odeur ou émanations et sans dangers.

XX. — *Médaille d'or* pour une nouvelle utilisation des sous-produits résiduaires du raffinage des pétroles.

XXI. — *Médaille d'or* pour un enlevage économique sur colorants directs donnant des blancs au moins aussi beaux que ceux qu'on obtient avec l'hydrosulfite-formaldéhyde sur rouge de paranitraniline, et ne jaunissant pas à la longue comme ceux à base d'étain.

XXII. — *Médaille d'or* pour un perfectionnement important dans la préparation ou l'emploi des poudres métalliques destinées à l'impression ou à l'imprimerie.

XXIII. — *Médaille d'or* pour un nouveau procédé industriel produisant l'ozone pratiquement et économiquement.

XXIV. — *Médaille d or* pour la fabrication des nitrites alcalins par l'électrolyse.

XXV. — *Médaille d'or* pour une nouvelle application industrielle des gaz liquéfiés et en particulier de l'air liquide ou pour un perfectionnement dans leurs modes de production.

XXVI. — *Médaille d'or* pour un nouveau perfectionnement dans la production des températures extrêmes ou une nouvelle application industrielle de ces températures.

XXVII. — *Médaille d'or* pour un procédé de fabrication industrielle du caoutchouc par synthèse.

XXVIII. — *Médaille d'or* pour un procédé pour l'application des explosifs à la production des forces motrices.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Origine et variations des sulfates dans la bière ; interprétation des résultats d'analyse,

Par MM. Muntz et Trillat.

Récemment, certaines bières, contenant une proportion élevée de sulfates, ont été signalées comme anormales par les laboratoires officiels, et les fabricants ou détenteurs de ces bières ont été menacés de poursuites judiciaires. Ayant eu l'occasion d'examiner des bières anglaises qui présentaient à l'analyse cette particularité, nous nous sommes demandé si de semblables doses de sulfates ne pouvaient pas être normalement contenues dans cette boisson. Le cas s'étant déjà plusieurs fois présenté aux experts, nous avons pensé qu'il serait utile d'approfondir le sujet, en nous plaçant spécialement au point de vue expertise.

La question se pose donc de la manière suivante : une bière qui contient plus de 2 gr. par litre de sulfate de potasse peut-elle être considérée comme normale ?

Tout d'abord, il y a lieu de faire remarquer qu'actuellement, il n'existe pas de loi réglementant la dose de sulfate de potasse dans la bière. Pour légitimer les poursuites, on a fait valoir comme argument qu'un excès d'acide sulfurique permettait de présumer une addition d'acide sulfureux ou de bisulfite alcalin ; on a invoqué aussi la nocuité du sulfate de potasse. Mais, avant tout, la jurisprudence qui réglemente le plâtrage du vin a manifestement exercé une influence sur l'interprétation de la présence des sulfates dans la bière. On s'est dit, comme nous avons pu le constater dans un rapport d'expert, que ce qui n'était pas toléré pour le vin ne devait pas l'être pour la bière, et que, si une dose de plus de 2 gr. de sulfate de potasse était considérée comme nuisible dans le vin, elle devait l'être dans la bière.

Or, il n'existe aucune relation entre le plâtrage du vin et la présence d'un excès de sulfate de potasse dans la bière, et l'on ne saurait invoquer cette analogie. Nos lecteurs connaissent la pratique du plâtrage des vins et les réactions qui déterminent la formation de sulfate de potasse.

Les sulfates contenus normalement dans la bière proviennent en très grande partie de l'eau servant au brassage ; viennent ensuite, pour une faible proportion, les sulfates entrant dans la

constitution du malt et du houblon. Enfin, pour être plus précis, on peut tenir compte des sulfates acquis au cours de la fabrication et provenant de l'acide sulfureux fixé au malt pendant le touraillage, de celui employé pour la conservation du houblon, ainsi que de celui provenant de l'antisepsie du matériel utilisé dans certaines brasseries.

Dans cette évaluation, il faut tenir compte aussi de la concentration des moûts, ce qui augmente notablement, toute proportion du liquide gardée, la dose des sulfates ; d'autre part, on peut examiner l'influence de la coagulation de la matière albuminoïde et de la filtration qui pourraient les diminuer.

Parmi les bières dont les cendres sont les plus riches en sulfates, on peut placer au premier rang les bières fabriquées à Burton-on-Trent, en Angleterre (*stout* et *pale-ale*).

Les résultats suivants, provenant de l'analyse d'un certain nombre d'échantillons, montrent que les poids des sulfates peuvent parfois être assez élevés et que leur évaluation en sulfate de potasse donne des chiffres sensiblement supérieurs à 2 gr. par litre.

Acide sulfurique évalué en sulfate de potasse contenu dans quelques bières anglaises.

	1	2	3	4	5
Pale-ale	2,50	2,54	2,45	3,14	2,70
Stout.	2,45	2,40	2,70	2,20	2,40

Pour rechercher si ces doses de sulfate étaient normales, nous avons analysé toutes les matières premières servant à la fabrication de la bière.

Nos analyses ont été effectuées sur des échantillons authentiques d'eaux des diverses sources de Burton-on-Trent servant au brassage ; il en a été de même pour les malts.

Enfin, au cours de la fabrication, divers prélèvements ont été effectués, afin de constater les variations de poids des sulfates et de la potasse pendant les opérations du brassage.

Nous allons examiner successivement ces diverses phases.

Sulfates provenant des eaux. — La vallée de Burton est arrosée par la rivière du Trent, qui coule sur une couche d'argile imperméable. Au-dessous de ces argiles, se trouvent successivement des couches de marne avec gypse, alternant avec des couches de pierre à sablon. Grâce aux nombreuses fissures et fentes de la roche, ces diverses couches communiquent entre elles ; aussi la

composition des eaux des principaux puits offre-t-elle les mêmes caractéristiques. En voici l'analyse :

	SOURCES				
	Shobnall				
	A avant chauffage	B après chauffage	Shobnall	Cairo	Brasserie Bass de Burton
Degré hydrotimétrique total . .	92°	76°	104°	110°	95°
Résidu à 180°. .	1.790	1.490			
Chaux en CaO. .	564	391	504	504	465
Sulfates exprimés en sulfate de potasse . . .	1.643	1.434	1.640	1.700	1.530
Magnésie . . .	105				
Silice					
Nitrate de potasse.	18	23			
Chlorures en chlorure de sodium.	90	99			

Sulfates provenant du malt (1). — Les déterminations des poids des sulfates dans 14 échantillons de malt ont donné une moyenne de 0,095 p. 100 en SO^3 ; dans le houblon, le poids moyen provenant de 8 analyses a été de 0.71 p. 100.

A titre d'exemple, l'analyse de la cendre d'un malt utilisé à Burton a donné les résultats suivants :

Silice	0,6102	p. 100
Chaux.	0,1153	—
Magnésie	0,2421	—
Acide phosphorique. .	0,8959	—
Acide sulfurique. . .	0,0259	—
Potasse	0,4066	—

Sulfates provenant du houblon et de l'acide sulfureux. — Le soufre trouvé dans les cendres d'une bière à l'état de sulfate peut encore provenir, pour une proportion très faible, mais cependant appréciable, de l'acide sulfureux absorbé par le malt au cours du touraillage, ou bien fixé au houblon ou au matériel quand on emploie l'acide sulfureux pour la désinfection des appareils. Le soufrage du houblon est très fréquent ; il est pratiqué, non-seulement pour conserver ce produit, mais aussi pour faciliter sa vente, en en corrigeant certaines défectuosités de coloration. Le

(1) D'une manière générale, il existe, selon les auteurs, des écarts considérables dans l'évaluation des éléments minéraux des cendres de bière, de malt et d'orge.

procédé consiste à soumettre le houblon directement aux vapeurs de soufre en combustion.

Nous avons analysé divers échantillons de houblon soufré, et nous avons trouvé jusqu'à 5 à 6 gr. d'acide sulfureux fixés par kilogr. de houblon sec. L'apport de l'acide sulfureux par le houblon est évidemment faible, mais il s'ajoute à l'acide sulfureux d'autres origines, et, finalement, on doit en tenir compte pour l'établissement du poids des sulfates.

Influence de la concentration. — L'ensemble de ces résultats démontre déjà, qu'après la concentration du moût, concentration qui est considérable pour certaines bières anglaises, la quantité de sulfates évaluée en sulfate de potasse peut atteindre et même dépasser 2 gr par litre de bière, même en négligeant les sulfates provenant du malt et du houblon.

En effet, une des bières de Burton, par exemple, est fabriquée avec 1.330 parties d'eau, 220 parties de malt et 11 parties de houblon ; la concentration du moût est d'environ 1/4. En se basant sur ces chiffres et en prenant comme type l'eau que nous avons analysée, on arrive, par le calcul, à démontrer que les proportions de sulfates évaluées en sulfate de potasse dépassent 2 gr.

Mais le point important de la question est de constater ce fait par l'expérience. En effet, toutes les causes d'apport du soufre que nous venons de signaler constituent bien, par leur réunion, le bilan des sulfates. Mais il faut examiner les causes qui peuvent en déterminer soit l'augmentation, soit la diminution au cours de la fabrication.

Tout d'abord, nous avons constaté que la proportion des sulfates, évaluée avant l'ébullition, augmentait après la concentration du moût, l'analyse étant effectuée sur le moût refroidi et filtré et, par conséquent, indemne de tout dépôt.

Augmentation des sulfates dans les moûts avant et après concentration.

	Acide sulfurique anhydre	Chaux
	—	—
Pale-ale avant concentration.	895 mgr. par litre	250 mgr. par litre
— après concentration.	1.131 —	310 —
Stout avant concentration .	802 —	210 —
— après concentration .	1.050 —	260 —

Influence de la coagulation et de la précipitation. — Cette augmentation des sulfates, constatée par l'analyse, n'est cependant pas

proportionnelle aux poids de matières minérales contenues dans les matières premières. Cela tient à l'entraînement des matières minérales sous l'influence de la coagulation de la matière albuminoïde ou de réactions complexes qui s'exercent au cours de l'ébullition, en donnant lieu à la formation de sels insolubles. Cet entraînement a évidemment une influence sur les proportions relatives des sulfates restant dans la bière ; mais, avant tout, il ne faut pas oublier que, dans la pratique, les moûts sont mélangés.

La coagulation de la matière albuminoïde du malt, ou plutôt son insolubilisation, s'opère sous l'influence de la température et des tannins du houblon ; elle varie selon la nature de l'orge, le touraillage du malt, la qualité du houblon et le mode de brassage. Nous n'avons pas trouvé de documents qui nous aient renseignés sur la composition minérale de ces dépôts, qu'on trouve mélangés aux drêches et au fond des cuves.

En dehors de l'entraînement de la matière minérale, il s'effectue, à la suite de l'ébullition du moût, des précipitations de sels insolubles, comme les phosphates. En effet, si l'on compare les analyses minérales des matières premières de la bière avec celles des cendres, on peut constater, toutes proportions gardées, qu'il y a augmentation du poids de la potasse par rapport à celui de la chaux et de la magnésie. Ce fait est attribuable à la précipitation partielle des sels de chaux à l'état de phosphate, qui reste dans le résidu des brassins et dans le fond des cuves.

Ce résultat concorde avec l'augmentation du poids de la potasse que nous avons constaté en dosant cette matière dans un même moût de *pale-ale* et de *stout* avant et après concentration.

	Avant concentration	Après concentration
	—	—
Pale-ale . .	800 mgr. par litre	1.120 mgr. par litre
Stout . . .	950 —	1.240 —

Quelle que soit l'importance de l'entraînement de la matière minérale sous l'influence de la coagulation ou de la précipitation, ce qu'il faut retenir, c'est que les poids des sulfates, malgré les dépôts, et toutes proportions gardées, ont augmenté à la suite de la concentration du moût ; on doit donc les retrouver en grande partie dans la bière fabriquée.

Solubilisation du sulfate de chaux dans le moût. — Le sulfate de chaux ne se dépose pas dans un moût qui en est sursaturé. La solubilité de ce sel est de 2gr.05 par litre d'eau distillée à 0° ; elle passe par un maximum de 2gr.54 à 35°, pour retomber à

2gr.05 à 100° (1). Dès qu'une eau contient des substances étrangères en solution (matières organiques ou matières minérales), cette solubilité peut augmenter dans des proportions parfois considérables; c'est ainsi que l'eau saturée de sel marin dissout environ quatre fois plus de sulfate de chaux que l'eau ordinaire ; de même, le coefficient de solubilité du sulfate de chaux varie notablement lorsqu'une eau contient des substances pectiques ou gommeuses.

Pour le démontrer, nous avons préparé un moût avec du malt touraillé à Burton et de l'eau provenant de la source Shobnall (13 parties d'eau pour 2 parties de malt sec) ; une partie de ce moût a été additionnée de sulfate de chaux et chauffée pendant quatre heures ; on a dosé ensuite comparativement l'acide sulfurique et la chaux dans le liquide refroidi et filtré, indemne de tout dépôt.

Solubilisation du sulfate de chaux dans du moût de malt.

	Moûts non additionnés de sulfate de chaux	Moûts additionnés de sulfate de chaux	Moûts additionnés de sulfate de chaux
	—	—	—
Cendres	2,64 par lit.	5,08 par lit.	5,02 par lit.
Acide sulfurique en sulfate de chaux .	0,36 —	3,28 —	3,17 —
Chaux exprimée en sulfate. . . .	0,52 —	3,40 —	3,36 —

Le sulfate de chaux se dissout donc à haute dose dans le moût et. fût-il contenu en quantité encore beaucoup plus considérable dans l'eau de brassage, il ne doit pas se déposer dans la bière.

Faisons observer que la disparition du sulfate de chaux ne provient évidemment pas d une simple dissolution effectuée à la faveur des substances extraites du malt. Les résultats de l'analyse précédente démontrent, par la disproportionnalité des poids trouvés d'acide sulfurique et de chaux, qu'il doit s'effectuer des combinaisons complexes entre les matières organiques du malt et le sulfate de chaux.

Sans approfondir cette question, nous constatons qu'un moût de bière peut être fabriqué avec une eau beaucoup plus chargée en sulfate de chaux que les eaux de Burton, sans qu'il y ait dépôt de ce sulfate au cours des phases de la fabrication de la bière.

(1) Poggiale, *Dict. de Würtz*, p. 705.

Il est donc normal de retrouver ces sulfates, presque dans leur intégralité, dans les bières fabriquées avec des eaux séléniteuses, sans qu'il soit nécessaire d invoquer une addition d'acide sulfureux.

Potasse. — Le principal apport de la potasse provient du malt, comme l'indiquent les analyses ; dans tous les cas que nous avons examinés, cette quantité de potasse est suffisante pour saturer l'acide sulfurique contenu dans les cendres de la bière, même lorsque celle-ci a été fabriquée avec des eaux très chargées en sulfates, comme c'est le cas pour la bière dont la cendre a donné à l'analyse les résultats suivants :

Composition des cendres de bières anglaises de Burton.

	Pale-ale		Stout	
	—		—	
Acide sulfurique anhydre.	1.270	mgr. par lit.	675	mg. par lit.
Ac. phosphorique anhydre.	620	—	1.187	—
Chaux	373	—	143	—
Potasse	1.044	—	1.258	—
Soude	46	—	111	—
Magnésie	415	—	366	—

Bien qu'on constate, conformément à ce qui a été déjà expliqué, l'augmentation du pourcentage de la potasse par rapport aux autres éléments minéraux contenus dans les matières premières, il ne s'ensuit pas qu'on ait le droit de traduire totalement en sulfate de potasse tout le soufre trouvé dans les cendres de la bière. En effet, ces cendres contiennent des bases énergiques, comme la chaux et la magnésie, sans parler des bases organiques ; elles renferment aussi une forte proportion d'acide phosphorique ; dans l'état actuel de la science, il est impossible de savoir comment on doit effectuer le partage des bases entre les acides.

La traduction de l'acide sulfurique en sulfate de potasse est donc une erreur d'interprétation, et, si nous insistons sur ce point, c'est que, devant les tribunaux, on a pris cette dénomination à la lettre et qu'on a poursuivi certaines bières comme contenant ce sel de potasse en invoquant sa nocuité. Rappelons, à ce sujet, que la toxicité des sels de potasse est contestée et que, en réalité, la bière ne contient pas plus de potasse que la majeure partie des aliments végétaux que nous consommons journellement.

Conclusions. — En résumé, si l'on additionne, d'une part, le poids des sulfates fournis par l'eau, par le malt, par le houblon, par l'acide sulfureux du touraillage, du soufrage du houblon et du nettoyage des fûts, on voit que le bilan représente la presque

totalité de ces apports ; la perte provenant des précipitations est largement compensée par l'augmentation due à la concentration des moûts.

De l'ensemble de ces observations, on peut conclure que la présence dans la bière d'une quantité de sulfates supérieure à 2 gr. par litre, quand on les évalue en sulfate de potasse, peut être considérée comme normale et comme provenant uniquement des matières premières, comme c'est le cas pour les bières que nous avons analysées. On ne peut donc pas l'attribuer à une addition d'acide sulfureux ou de sulfites, ni à une addition d'un sulfate quelconque. L'excès de potasse qu'on trouve dans la cendre de toutes les bières ne justifie pas l'évaluation de l'acide sulfurique en sulfate de potasse ; on ne peut donc pas faire intervenir la prétendue toxicité de ce sel.

Il ne faut pas oublier que c'est à la nature des eaux séléniteuses qu'est due la qualité de la bière de Burton : aussi ces eaux sont-elles recherchées par les brasseurs de cette région.

Etant donné qu'il n'existe pas de limite pour la composition des eaux utilisées dans la brasserie, l'expert qui se borne à analyser les cendres n'est autorisé à considérer une bière comme falsifiée que s'il est documenté sur la nature de l'eau employée, sur les variations de sa composition au cours des saisons et sur le mode de brassage utilisé. Dans le cas contraire, la seule indication sur laquelle il peut se baser est le dosage direct de l'acide sulfureux libre.

Mais la dose d'acide sulfureux libre tolérée dans la bière n'a pas encore été fixée. C'est la réglementation future de cette limite qui permettra à l'expert de conclure d'une façon certaine.

Recherche des composés du fluor dans les vins,

Par M. L. Vandam.

J'ai signalé (1) que certains vins étaient additionnés de composés fluorés, et j'ai décrit le procédé qui paraissait le meilleur pour les caractériser.

Ce procédé, très sensible, révèle le fluor avec une précision remarquable, à tel point que des traces de ce corps donnent déjà des marques positives de leur présence.

Comme on admet généralement que le vin peut en contenir à l'état naturel, la difficulté est de le distinguer d'avec le fluor résultant d'une addition intentionnelle, faite en vue de préserver

(1) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 466.

le vin de toute fermentation ou décomposition. Or, cette distinction est facile, ainsi que je l'ai fait prévoir dans la note précitée.

Dans un travail récent sur *Le fluor et les produits œnologiques* (1), le Dr P. Carles admet que certains produits œnologiques, tels que décolorants, tannins et gélatines, employés dans la préparation des vins, peuvent introduire une quantité telle de fluor que le vin pourrait être suspecté de fraude.

Il faut d'abord tout naturellement écarter les produits qui ont été *intentionnellement* additionnés d'un sel de fluor dans un but de conservation ou autre; mais les autres, les naturels peuvent-ils, ainsi que le Dr Carles le prétend, amener une suspicion sur le vin traité au point qu'un chimiste puisse se méprendre sur l'origine de l'acide fluorhydrique trouvé?

Je ne le crois pas ; mes expériences personnelles me permettent de déclarer que cette erreur n'est pas possible.

M. Carles s'est abstenu, en effet, et c'est la lacune regrettable de son travail, de vérifier si, aux doses habituelles où ils sont incorporés aux vins, les dits produits peuvent abandonner une quantité de leur fluor naturel permettant de faire croire à une addition intentionnelle.

L'auteur dit, à propos du noir animal, que les fluorures terreux des os calcifiés s'accumulent dans le noir préparé pour l'œnologie, et il en déduit que ces fluorures peuvent passer dans le vin, se basant sur l'entraînement qu'il a constaté par suite du lavage à l'eau de 100 gr. de noir préparé.

Or, il faut remarquer immédiatement que ce produit est employé à la dose de 200 à 300 gr. par hectolitre de vin, c'est-à-dire que 100 gr. correspondraient à un volume de 33 litres au minimum, tandis que la recherche du fluor doit se pratiquer sur 200 cc. Si l'auteur a retrouvé du fluor appréciable par le lavage de 100 gr. de noir, il est peu probable qu'il ait pu caractériser autre chose que des traces infinitésimales, s'il avait traité la quantité de noir correspondant à 200 cc. de vin.

C'est du reste ce que mes expériences ont nettement démontré : au lieu de traiter des quantités relativement grandes de noir animal, j'ai recherché le fluor extrait des doses qui sont pratiquement employées pour la décoloration des vins, c'est à-dire que j'ai introduit 3 gr. dans un litre d'eau contenant p. 100 d'acide acétique. Après digestion pendant un ou deux jours, j'ai prélevé 200 cc. du liquide filtré, dans lesquels j'ai recherché le fluor par le procédé décrit.

(1) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 102.

J'ai ainsi traité plusieurs produits préparés pour la décoloration du vin, ainsi que quelques noirs bruts n'ayant subi aucune préparation préalable.

Dans tous ces essais, je n'ai obtenu que quelques traces à peine perceptibles de fluor, traces qui *jamais* n'auraient pu donner lieu au moindre soupçon d'addition intentionnelle d'antiseptique. On ne parvenait, en effet, à déceler la présence du fluor, dans un ou deux échantillons, que grâce à la buée répandue sur le verre par insufflation, et encore fallait-il mettre beaucoup d'attention pour la découvrir ; d'autres échantillons n'ont absolument rien donné d'appréciable.

J'ai poursuivi mes essais sur plusieurs tannins pour vins, recommandés à la dose de 10 à 20 gr. par hectolitre, ce qui ferait une quantité correspondant à 2 à 4 centigr. pour 200 cc.

Est-il nécessaire de dire que, dans ces conditions, je n'ai pu retrouver la moindre trace de fluor ?

J'ai enfin examiné différentes gélatines ou colles naturelles, également destinées à la clarification du vin.

Ces produits sont employés à la dose de 30 à 35 gr. par barrique, soit 2 à 3 centigr. pour les 200 cc. nécessaires à l'expérience.

En traitant cette quantité, aucune marque ne s'est non plus produite sur le verre.

Ces essais m'autorisent à conclure que les produits œnologiques purs, utilisés pour la préparation des vins, quoique pouvant contenir un peu de fluor, sont incapables, aux doses où ils sont employés, de laisser dissoudre dans le vin des quantités de fluor suffisantes pour que l'expert puisse être induit en erreur sur son origine. Il va sans dire que ces remarques s'appliquent au procédé décrit dans ma présente note et avec les restrictions que j'ai faites quant à l'apparition de l'inscription sur le verre employé pour l'expérience.

Dosage rapide du bichromate de potassium dans les laits,

Par M. Gouère.

Il arrive très souvent, dans les expertises de laits, qu'on ait à comparer un lait chromaté à un lait naturel, ou bien à comparer entre eux deux laits additionnés de bichromate dans des proportions différentes.

Il était donc utile de connaître une méthode de dosage à la

fois simple et rapide, qui permit de déterminer aisément la proportion de cet agent conservateur.

Celle que je propose ici est beaucoup plus simple et tout aussi précise que la méthode officielle ; elle consiste à utiliser la réaction suivante, qui est d'un usage courant en iodométrie :

1° $Cr^2O^7K^2 + 6KI + 14HCl = Cr^2Cl^6 + 8KCl + 3H^2O + 6I$

2° $2S^2O^3Na^2 + I^2 = S^4O^6Na^2 + 2NaI.$

D'après ces deux équations, on voit que 294 gr. de bichromate de potassium mettent en liberté six fois 127 gr. d'iode, et que 248 gr. d'hyposulfite de soude dissolvent 127 gr. d'iode pour donner du tétrathionate de soude.

La réaction se *fait à froid* ; voici comment on opère :

Les cendres de 10 cc. de lait sont reprises par 20 à 25 cc. d'eau dans une capsule en porcelaine ; on y ajoute 3 cc. environ d'une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium et 4 à 5 cc. d'acide chlorhydrique pur ; la liqueur brunit immédiatement par suite de la mise en liberté d'iode ; on y verse alors la solution titrée d'hyposulfite de soude contenue dans une burette graduée, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus que la coloration bleue à peine sensible due au sel de chrome qui s'est formé. La fin de la réaction (décoloration progressive jusqu'à obtention de la teinte bleue exempte de jaune) est suffisamment nette par elle-même, sans qu'il soit nécessaire d'indicateur

Il est avantageux d'utiliser une solution d'hyposulfite de soude telle que 1 cc. de cette solution représente 1 milligr. de bichromate de potassium.

Cette solution devra, par conséquent, renfermer 5gr.06 d'hyposulfite pur et cristallisé par litre.

Le titre de la solution d'hyposulfite de soude se détermine d'ailleurs directement par rapport au bichromate de potassium. Il suffit, pour cela, de peser 1 gr. de bichromate de potassium pur et sec, de dissoudre de manière à obtenir 500 cc. de liquide et de prélever 50 cc. de cette solution. soit 0gr.10 de bichromate de potassium, qu'on place dans une capsule de porcelaine avec 200 à 300 cc. d'eau, 10 cc. d'iodure à 10 p. 100 et 200 cc. d'acide chlorhydrique pur ; on verse alors comme précédemment la liqueur d'hyposulfite jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus que la teinte bleue du sel de chrome.

Les quantités de réactif indiquées précédemment sont plus que suffisantes dans la majorité des cas et s'appliqueraient encore à des laits contenant 4 à 5 gr. de bichromate de potassium par litre.

La présence des sels minéraux contenus dans les cendres du lait ne gêne en rien la réaction.

Action du citrate d'ammoniaque sur le phosphate de chaux,

Par M. A. Barillé (1).

D'après un très grand nombre d'auteurs, la solution de citrate d'ammoniaque serait un dissolvant du phosphate bicalcique et n'aurait aucune action sur le phosphate tricalcique : ce qui permettrait, dans les analyses d'engrais, de distinguer et de séparer l'un de l'autre ces deux phosphates.

C'est là une indication inexacte, comme nous allons le prouver.

Déjà en 1881 et 1882, A. Grupe et B. Tollens (2) constataient que : « Si le phosphate bicalcique se dissout facilement dans le citrate d'ammoniaque, le phosphate tricalcique, quoique beaucoup moins soluble dans le même réactif, s'y dissout toutefois en petite quantité et que cette dissolution s'effectue en vertu d'une double décomposition avec formation de citrate de chaux et de phosphate d'ammoniaque ».

L'objet de cette note est de compléter, par quelques expériences nouvelles, ces données peu remarquées même en chimie agronomique.

La solution de citrate d'ammoniaque à employer doit être préparée en faisant dissoudre 400 gr. d'acide citrique dans 500 cc. d'ammoniaque liquide et en complétant le volume d'un litre avec l'eau distillée. Il faut avoir soin de bien neutraliser cette liqueur, car son action dissolvante varie suivant qu'elle est acide, neutre ou alcaline; ainsi préparée, elle est amphotère. Nous en mettons un volume déterminé en contact avec une quantité quelconque, en excès bien entendu, des divers échantillons de phosphate bicalcique et de phosphate tricalcique chimiquement purs, préparés et analysés par nous (3). Après douze heures de digestion, nous ajoutons à la liqueur filtrée, qui est parfaitement limpide, un excès de mixture magnésienne. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli, puis dissous dans l'acide azotique, pour être dosé ensuite par la liqueur d'urane.

Nous trouvons ainsi que, dans 100 cc. de citrate neutre d'am-

(1) Note présentée à la Société de pharmacie dans sa séance du 1er avril 1908.

(2) Action du citrate d'ammoniaque sur les phosphates (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIII et XIV. — Voir aussi : Citrates alcalins: leur action sur les sels, par E. Lebaigue (*Journal de pharmacie et de chimie*), 3e série, t XLVI, et Ed. Landrin : Recherches sur les citrates ammoniacaux (*Annales de chimie et de physique*, 1882).

(3) Précaution nécessaire, le phosphate tricalcique du commerce renfermant presque toujours du phosphate bicalcique.

moniaque, on peut dissoudre en moyenne 4gr.10 de phosphate bicalcique à 4 molécules d'eau et 1gr.40 de phosphate tricalcique desséché.

La solubilité du phosphate bicalcique et du phosphate tricalcique dans le citrate d'ammoniaque est, d'ailleurs, en rapport avec le degré de cohésion et l'état d'hydratation de ces deux sels.

Le phosphate tricalcique récemment préparé et encore à l'état gélatineux est plus soluble que celui qui a été desséché à l'air ou à l'étuve. Soumis à la calcination, il devient tout à fait insoluble. De même le phosphate bicalcique à 4 molécules d'eau est plus soluble que celui qui contient seulement son eau de constitution. Ce même sel calciné devient insoluble en se transformant en pyrophosphate de chaux.

Comme vérification, nous avons effectué ces dosages en pesant le résidu laissé par un volume déterminé de la solution après évaporation et calcination. Les éléments du citrate d'ammoniaque disparaissent totalement, et le résidu représente, soit le pyrophosphate de chaux correspondant au poids du phosphate bicalcique en solution, soit le poids du phosphate tricalcique dissous. Les résultats ainsi obtenus se confondent sensiblement avec ceux déjà cités ; ils permettent d'affirmer que, contrairement aux indications de plusieurs auteurs, le phosphate tricalcique précipité se dissout dans le citrate d'ammoniaque dans une proportion appréciable.

Ce réactif ne peut donc pas servir à séparer ni à distinguer le phosphate bicalcique (phosphate rétrogradé) du phosphate tricalcique.

Voyons ce que deviennent ces solutions.

Réactions diverses. — (A) Dissolvons, jusqu'à saturation, du phosphate bicalcique pur dans du citrate neutre d'ammoniaque. En abandonnant à l'air libre, après l'avoir filtrée, la solution ainsi obtenue, on voit s'y former, au bout d'un certain temps, une belle cristallisation en trémies, homogène, donnant à l'analyse les réactions de l'acide citrique et de l'ammoniaque, puis, après calcination, celles de l'acide phosphorique et de la chaux.

(B) Si nous répétons la même expérience, mais en activant l'évaporation (en mettant la solution sous la cloche à acide sulfurique ou en la chauffant pendant quelques instants au bain-marie), nous constatons que cette solution se transforme en un magma d'aspect porcelainé, confusément cristallin, constitué par des aiguilles compactes et homogènes. Ce magma cristallisé se redissout facilement dans très peu d'eau; il est soluble dans la glycérine et insoluble dans l'alcool et l'éther.

Si on le traite par l'ammoniaque ou par le citrate d'ammoniaque, on obtient une solution qui, évaporée à l'air, donne à nouveau des cristaux bien définis groupés en trémies.

Pendant la durée de la dessiccation au bain-marie, on perçoit une odeur ammoniacale ; le sel obtenu, pour cristalliser en aiguilles, laisse donc échapper une certaine quantité d'ammoniaque. On peut expliquer ainsi le passage de la forme cristalline en trémies à la forme en aiguilles. Il se produit là, sans doute, de véritables sels doubles cristallisés (citrophosphates ammonio-calciques), triammoniques en A et biammoniques en B.

(C) En nous basant sur la propriété que possède l'alcool de jouer le rôle de déshydratant dans les solutions salines, mettons dans un verre de montre quelques gouttes d'une solution de citrate d'ammoniaque saturée de phosphate bicalcique, puis un peu d'alcool absolu. Ce mélange, après agitation avec une baguette de verre, devient opalescent et adhère fortement au verre de montre. Il prend une apparence gommeuse, qui fait place, l'alcool étant décanté, à une cristallisation en trémies parfaitement définie. Le sel double ainsi obtenu est également soluble dans la glycérine. Les mêmes expériences, faites avec le phosphate tricalcique, donnent des résultats identiques.

Conclusions. — Les réactions précédentes permettent d'établir que l'action du citrate d'ammoniaque, en présence du phosphate de chaux, ne se borne pas à un simple pouvoir dissolvant et qu'il doit se former, non une double décomposition, mais de véritables sels (citrophosphates ammonio-calciques), en cristaux homogènes, qu'il serait intéressant d'étudier. Notre but, dans la seconde partie de ce travail, a été d'esquisser seulement le mode de formation et de transformation de composés qui, faciles à isoler et solubles dans l'eau, mériteraient d'être expérimentés en thérapeutique (1).

Dosage volumétrique de l'acide tartrique total dans les lies, les tartres et les vins,

Par M. M.-Em. Pozzi-Escot.

Le dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies s'effectue suivant un certain nombre de méthodes plus ou moins empiriques, qui reviennent à isoler avec une exactitude relative le bitartrate de potasse, qui est peu soluble dans l'alcool, et à déterminer alcalimétriquement son poids ou son titre.

(1) Résumé d'un mémoire récompensé au concours du prix Brassac de la Pharmacie centrale de France (année 1908).

Quoique ces méthodes aient été l'objet de très intéressants travaux, dans un très grand nombre de pays, et particulièrement de la part de M. Carles (1), elles ne répondent pas au degré de précision qu'on est en droit d'exiger aujourd'hui des procédés d'analyse servant aux transactions commerciales. Aussi donnent-elles lieu à de fréquents conflits entre acheteur et vendeur.

La difficulté du problème résulte de ce que l'acide tarrtique ne donne, à proprement parler, aucun composé insoluble dans l'eau et qu'on est obligé d'opérer en milieu alcoolique et de tenir compte de la solubilité relative des produits qu'on dose dans ce solvant. On a proposé, à cet effet, de précipiter l'acide tartrique à l'état de tartrate de calcium, mais ce composé est relativement très soluble dans l'eau, qui, à 15°, en dissout plus de 2 gr. par litre. Aussi le procédé de dosage de l'acide tartrique à l'état de tartrate de calcium, proposé par Scheurer-Kestner et repris dernièrement par M. Carles, qui utilise comme réactif précipitant l'acétate de calcium, n'a-t-il pas rencontré une grande faveur, surtout à cause de la nécessité de dessécher le tartrate à basse température, et aujourd'hui on dose toujours alcalimétriquement l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse. Ce procédé ne doit être considéré que comme conventionnel, parce qu'il comporte toute une série d'erreurs pour la correction desquelles on adopte, il est vrai, un certain nombre de coefficients correcteurs, mais chacun sait quel est le degré de confiance qu'on est en droit d'accorder en pratique à ces coefficients ; ces procédés demandent, d'autre part, un temps relativement considérable (2).

J'ai été amené à étudier la question ; la méthode volumétrique que je propose donne des résultats exacts et peut être effectuée en un temps très court.

Ce procédé est basé sur les faits suivants : pour précipiter totalement l'acide tartrique, il faut opérer en milieu très fortement alcoolique ; or, dans ces conditions, la majorité des réactifs précipitants sont insolubles ou très peu solubles ; d'autre part, en même temps que l'acide tartrique, on précipite un grand

(1) P. Carles, *Les dérivés tartriques du vin*, 3e édition, Feret, éditeur, et *Les dérivés tartriques*, Congrès international de chimie, Rome, 1906.

(2) Pour la bibliographie, on consultera les mémoires suivants :

Carles. *Bitartrate de potasse étalon*, (*Annales de chimie analytique*, *1907*, p. 276). *Dosage industriel de l'acide tartrique*, (*ibid.*, *1896*, pp. 165 et 225).

Magnier de la Source, (*Annales de chimie analytique*, *1902*, p. 246).

A. Hubert, *Dosage de l'acide tartrique total*, (*Annales de chimie analytique*, *1902*, p. 168, et *1906*, p. 1).

H. Ley, *Pharmaceutische Zeitung*, *1904*, p. 149.

nombre de sels insolubles dans l'alcool. Donc il fallait, pour obtenir un procédé avantageux : 1° employer un réactif précipitant soluble dans l'alcool absolu, et, dans ce but, j'ai fixé mon choix sur un bromure alcalino-terreux ; 2° faire reposer le dosage, non sur les substances précipitées, mais sur celles demeurées en solution, en employant, par exemple, un excès connu de réactif précipitant. Tels sont les principes mis très simplement en application dans le procédé suivant :

On prend dans une capsule de porcelaine 5gr. de lie ou 10gr. de tartre brut, qu'on épuise à l'ébullition avec une solution renfermant un excès de carbonate de soude ou de potasse; on amène le liquide à 1.000cc.; on prélève 25cc. de cette solution, qu'on acidule nettement par HCl, et l'on fait bouillir pendant une ou deux minutes, afin de chasser CO^2, puis on alcalinise franchement par AzH^3 ; on ajoute alors 40cc. d'une solution de bromure de baryum N/10 dans l'alcool fort, et l'on ajoute 75 à 100cc. d'alcool à 95° ; on agite ; on filtre sur un creuset de Gooch de préférence ; on lave à l'alcool le précipité de tartrate de baryum ; ce précipité pourrait être transformé en carbonate par calcination et pesé.

On ajoute un peu d'ammoniaque au liquide filtré ; on le dilue légèrement, et l'on précipite par un léger excès d'oxalate d'ammonium ; l'oxalate de baryum est lavé par décantation avec de l'eau légèrement ammoniacale, en employant le moins de liquide de lavage possible, car l'oxalate de baryum n'est pas absolument insoluble dans l'eau ; on reçoit finalement l'oxalate de baryum sur le filtre. Le lavage terminé, on perce le filtre, et, à l'aide d'une pissette et d'eau chaude acidulée par SO^4H^2, on fait tomber le précipité dans un becher ; on ajoute un excès de SO^4H^2, et l'on dose l'acide oxalique à l'aide d'une solution de permanganate de potasse N/10. Soit n le nombre de cc. de cette solution utilisés; $40 - n$ représente le nombre de cc. de solution de bromure de baryum N/10 utilisés pour précipiter l'acide tartrique. La quantité d'acide vrai existant dans la prise d'essai sera donc $(40 - n) \times 0,0075 \times 40$.

Comme il est facile de s'en rendre compte, cette méthode est plus rapide que celles utilisées jusqu'ici.

Si la matière à analyser renferme des sulfates, des fluorures ou des acides donnant des sels de baryum peu solubles, il suffit de les doser gravimétriquement et de tenir compte de la quantité de baryum utilisé pour les précipiter dans le dosage ultérieur. Ce procédé est applicable au dosage de l'acide tartrique total dans les vins. A cet effet, on prélève 50 ou 100 cc. de vin, qu'on acidule franchement à l'aide d'HCl, et, à l'aide d'une burette ou d'un

compte-gouttes, on laisse tomber une solution diluée de chlorure de baryum tant qu'il se produit un précipité ; le tartrate de baryum ne se précipite pas dans ces conditions ; on ajoute alors de l'ammoniaque, puis du bromure de baryum et enfin un grand excès d'alcool ; on poursuit ensuite l'analyse comme ci-dessus.

Dans le cas du vin ou de lies, il est indispensable de précipiter le tannin avant d'effectuer le dosage de l'acide tartrique, car il précipiterait une partie du baryum. Cette élimination se fait très facilement en ajoutant au liquide à doser quelques cc. d'une solution d'albumine ; on agite ; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ; on porte à l'ébullition pendant une ou deux minutes, et l'on filtre.

Présence de l'acide cyanhydrique dans des bonbons,

Par M. le Dr Casadevante,

Directeur du Laboratoire municipal de Saint-Sébastien.

Nous avons été appelé à examiner des bonbons dits *caramels des Alpes,* qui étaient mis en vente à la foire de Saint-Sébastien et qui avaient occasionné des troubles plus ou moins graves, présentant les caractères d'une véritable intoxication : violents maux de ventre et d'estomac, accompagnés, chez les enfants, de nausées.

Nous avons constaté que ces bonbons renfermaient de l'aldéhyde benzoïque et de la nitrobenzine. Nous avons aussi examiné les essences artificielles qui avaient été saisies dans la fabrique d'où provenaient ces bonbons, et nous y avons constaté la présence de l'acide cyanhydrique.

Nous avons pu retrouver ce toxique dans les bonbons eux-mêmes, en ayant recours au procédé de M. Guignard (1) ; nous avons obtenu la réaction sur le papier picrosodique.

Nous croyons utile de faire connaître ces faits pour attirer sur eux l'attention des hygiénistes.

Recherche des acides libres dans les liquides organiques,

Par Fernand Repiton.

La liqueur de Fehling, à l'ébullition, est réduite par une quantité infime d'acide libre.

C'est là un moyen de diagnose facile des acides libres dans les liquides organiques.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1906,* p. 226.

Technique : 5 cc. de liqueur de Fehling sont chauffés à l'ébullition dans un tube à essai ; on laisse refroidir, afin de constater que la liqueur ne se réduit pas d'elle-même à cause de la présence des composés cupro-ferriques pouvant exister à l'état d'impuretés dans les réactifs ; si cet essai est négatif, on porte de nouveau à l'ébullition, et on laisse tomber goutte à goutte, à la surface du liquide bouillant, la solution dans laquelle on recherche les acides libres (organique ou minéraux). Lorsque le liquide examiné contient des acides libres, on voit apparaître, au point de contact, une zone trouble, et, par le repos, il se produit un précipité d'oxyde de cuivre anhydre.

Une goutte de solution N/10 d'acide lactique, formique, acétique, citrique, sulfurique, produit une réduction énergique dans 5 cc. de liqueur de Fehling bouillante.

La liqueur dans laquelle cette réduction est produite n'est pas modifiée, et la liqueur de Fehling ne cesse pas d'être fortement alcaline.

Nous avons employé, pour effectuer la réaction, 1 goutte de SO^4H^2 N/10 ; or 1 cc. de cet acide N/10 (soit 30 gouttes) = 0gr.0049 de SO^4H^2, et une goutte représente 0gr.00016 de SO^4H^2 ; il suffit donc de la présence d'un dixième et demi de milligr. pour obtenir une réduction en opérant sur 5 cc. de liqueur de Fehling ; la sensibilité de la réaction est donc considérable.

Il y a là un moyen facile de rechercher les acides libres dans les liquides organiques, dans l'urine par exemple. Pour cela, on évapore 100 cc. d'urine au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse ; on reprend par l'alcool éthéré ; on évapore de nouveau ; on reprend par l'alcool ; on filtre ; on évapore le filtratum ; on dissout le résidu dans 5 cc. d'eau ; on reconnaît la présence d'un acide libre en faisant tomber goutte à goutte cette solution aqueuse dans la liqueur de Fehling bouillante.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation du chlorure et de l'iodure d'argent. — M. H. BAUBIGNY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 février 1908). — Hager a publié en 1871 (*Zeits. f. analyt. Chemie*, t. X, p. 341) une méthode de séparation approximative des trois éléments halogènes, applicable à un mélange de leurs sels d'argent. Ce procédé repose :

1° Sur la solubilité du chlorure AgCl dans une solution bouillante de sesquicarbonate d'ammoniaque à 10 p. 100, qui laisse l'iodure insoluble et ne dissout, dit-il, que des traces du bromure AgBr ;

2° Sur le traitement ultérieur du résidu, c'est-à-dire des deux derniers sels, par une solution d'ammoniaque à 5 p. 100, qui, sans dissoudre notablement l'iodure, enlève le bromure.

L'auteur ne donne pas cette méthode comme donnant des résultats d'une grande précision ; en effet, si l'iodure d'argent est, pour ainsi dire, insoluble dans le carbonate d'ammoniaque même neutre, il n'en est pas de même pour le bromure d'argent, qui est un peu soluble dans le sesquicarbonate d'ammoniaque.

Mais il en est tout autrement, si l'on opère sur un simple mélange de chlorure et d'iodure d'argent.

Le précipité des deux sels d'argent, recueilli et lavé sur un filtre, en est détaché et est mis en macération au bain marie à 70-80° dans une solution de carbonate d'ammoniaque commercial (sesqui-) renfermant au litre 100 gr. de ce sel et 20 cc. d'ammoniaque à 20 p. 100. Au bout de quelques minutes, on laisse refroidir ; on procède à la filtration, en ne décantant que le liquide, et l'on répète le même traitement une deuxième fois ; enfin, l'iodure formant le résidu est lavé sur le filtre avec la liqueur ammoniacale étendue de son volume d'eau ; après dessiccation, on le pèse.

Le chlorure est séparé de sa solution par addition d'acide nitrique, et on le dose comme d'usage.

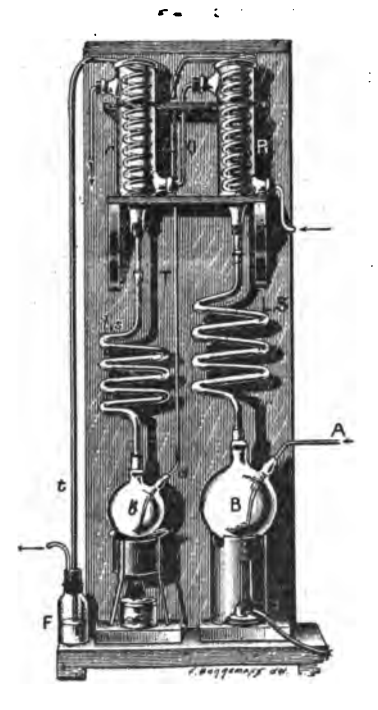
Par cette méthode, on arrive à des résultats suffisamment précis, ainsi que nous l'avons constaté en opérant avec des mélanges synthétiques.

	Employé en partant de liqueurs titrées	Trouvé	
		I	II
	—	—	—
AgCl.	0 gr. 2930	0 gr. 2925	0 gr. 2933
AgI	0 gr. 1381	0 gr. 1372	8 gr. 1382

Pour chaque macération, on a employé de 70 à 100 cc. de liqueur de carbonate ammoniacal.

Dosage de la vapeur de mercure dans l'air. — M. H. MÉNIÈRE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 6 avril 1908). — Le procédé que préconise M. Ménière consiste à fixer les vapeurs de mercure à l'état de nitrate mercurique en faisant passer l'air mercuriel sur des vapeurs bouillantes d'AzO^3H. L'appareil qu'il emploie se compose d'un ballon en verre de 1.500 cc., muni de deux tubulures rodées ; la première de ces tubulures est traversée

par un tube qui amène l'air mercuriel à la partie supérieure du ballon ; sur la deuxième tubulure s'adapte verticalement un tube serpentin Lebel-Sehlœsing de gros diamètre à six spires allongées ; à la suite se trouve un serpentin de 1 mètre de longueur, à spires rapprochées, qui plonge dans une allonge bitubulée pour l'arrivée et le départ de l'eau destinée au refroidissement ; afin d'éviter toute perte, le système est relié à un second presque identique, ainsi que le montre la figure ci-contre. Comme accessoires, M. Ménière emploie un compteur à air et une trompe d'aspiration à eau.



On verse 125 gr. d'AzO^3H pur à 40° Bé dans le premier ballon et 75 gr. dans le deuxième ; après avoir fait communiquer l'appareil d'un côté avec le compteur et la trompe d'eau, de l'autre avec le mélange d'air et de vapeurs mercurielles, on chauffe jusqu'à ébullition et commencement de condensation ; on fait alors fonctionner la trompe, de sorte qu'il passe 1 litre d'air à la minute. La quantité d'air doit varier de 100 à 1.000 litres suivant les circonstances ; on laisse refroidir l'acide, qui tient en solution l'azotate mercurique, et l'on doit retrouver très exactement le poids initial de 200 gr. d'acide ; s'il en était autrement, c'est que la trompe aurait fonctionné trop tôt ou trop vite ou encore que les serpentins supérieurs auraient été insuffisamment refroidis.

La solution acide, versée dans une capsule, est évaporée lentement à la température de 50° environ ; lorsqu'il ne reste plus que 4 à 5 gouttes de liquide, on y verse 20 cc. d'eau distillée.

Les quantités de mercure ainsi recueillies dans les cas les plus fréquents sont tellement minimes que les procédés ordinaires de dosage du mercure ne sont pas applicables.

M. Ménière a recours à deux méthodes de dosage, dont la première consiste à utiliser une solution alcoolique de diphénylcarbazide, qu'on prépare en faisant dissoudre à froid 0gr.25 diphénylcarbazide dans 100 gr. d'alcool à 40° ; on filtre au bout de 24 heures ; cette solution donne, avec les sels mercuriques, un précipité de diphénylcarbazone mercurique bleu-pensée dans les solutions

contenant 1/100000 de mercure, violet-rose dans les solutions comprises entre 1/100000 et 1/1000000; rose-violacé dans les solutions contenant encore moins de mercure.

Pour que la réaction réussisse, il faut que les solutions soient très étendues et très pures et qu'elles ne contiennent pas, au début, plus de 0,50 p 100 d'AzO^3H.

M. Ménière a fait imprimer 12 teintes correspondant à des quantités données de mercure; il divise en 4 parties la liqueur mercurielle qu'il a obtenue; il additionne une de ces parties de 1 cc. de réactif, et il compare la teinte obtenue avec les teintes imprimées.

Si la teinte est plus foncée que les teintes imprimées, M. Ménière a recours à une deuxième méthode, consistant à employer une liqueur filtrée obtenue en dissolvant 4 gr. 50 d'iodure de sodium desséché dans un litre d'eau distillée; ce réactif très sensible, versé dans des solutions de nitrate mercurique, donne un précipité blanc, rose ou rouge, suivant la quantité de mercure qu'elles renferment, et ce précipité est insoluble dans un excès de réactif. Sachant que 1 cc. de solution iodurée correspond à 1 milligr. de mercure, il est aisé, en la versant très lentement et goutte à goutte dans 5 cc. du liquide à analyser, d'en déduire la quantité cherchée.

M. Ménière a pu, par ces deux méthodes, déterminer les quantités de mercure entraîné par le passage de l'air sur des amalgames, sur le mercure métallique, sur la buée mercurielle, sur l'onguent mercuriel ; il a ainsi trouvé de 4/10 de milligr. à 42 centigr. de mercure métallique.

L'analyse de l'air d'une pièce contenant une cuve à mercure a donné, au bout de 5 jours, 3 milligr. de mercure par mètre cube.

Ces méthodes permettront de doser le mercure dans l'atmosphère des salles d'hôpital où séjournent des malades soumis à des frictions mercurielles, dans celle des locaux où travaillent les ouvriers maniant le mercure, ainsi que dans les mines de mercure.

Réactions colorées des digitalines. — M. GARNIER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1908). — Ayant eu à caractériser la digitaline dans un cas d'empoisonnement accidentel par des granules d'Homolle et Quevenne, M. Garnier a vérifié les réactions considérées comme caractéristiques de ce glucoside; ses recherches ont porté sur la digitaline cristallisée (digitoxine) et sur la digitaline amorphe (1). Les réactions appliquées ont été celle de Keller, celle de Brissemoret et Derrien et celle de Lafon.

(1) Il est fâcheux que M. Garnier n'ait pas dit si ses expériences ont été faites avec la digitaline amorphe *chloroformique*.

Réaction de Keller. — Cette réaction consiste à dissoudre dans un tube une parcelle du glucoside dans 1 ou 2 cc. d'un réactif composé de 100 cc. d'acide acétique cristallisable et de 1 cc. d'une solution aqueuse de sulfate de fer à 5 p. 100 ; on ajoute ensuite au dessous de ce liquide, à l'aide d'une pipette fine, 2 cc. d'un autre réactif composé de 100 cc. de SO^4H^2 pur et de 1 cc. de la même solution de sulfate de fer que ci-dessus.

Avec la digitaline cristallisée, il se forme lentement, à la surface de séparation des deux couches, une coloration bleu-noirâtre, avec un peu de brun en dessous ; deux ou trois heures après, la couche acétique, qui est la couche supérieure, est colorée en bleu pur, virant au bleu royal au bout de cinq heures

Avec la digitaline amorphe, on observe une coloration rouge-cerise au-dessous et au contact immédiat de la zone de séparation.

Réaction de Brissemoret et Derrien. — Cette réaction utilise un réactif composé de 30 cc. d'acide acétique cristallisable et de 20 cc. d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 4 p. 100 réduite en acide glyoxylique par l'amalgame de sodium jusqu'à neutralisation ; on prend dans un tube 2 cc. de ce réactif, dans lequel on dissout le glucoside, et l'on verse en dessous, à l'aide d'une pipette fine, 2 ou 3 cc. de SO^4H^2 pur ; il se forme lentement, avec la digitaline cristallisée, à la surface de séparation des deux couches, une teinte grise à peine verdâtre, qui devient vert-bouteille au bout de deux heures ; après cinq heures, la limite de séparation devient noirâtre, avec liseré supérieur vert-pré.

Comme dans la réaction de Keller, la digitaline amorphe donne une coloration rouge-cerise, qui se développe lentement dans le haut de SO^4H^2.

Réaction de Lafon. — Cette réaction consiste à prendre dans un verre de montre un peu de glucoside, qu'on humecte avec une goutte d'un réactif composé de volumes égaux d'alcool à 95° et de SO^4H^2 pur et refroidi ; ce réactif produit une coloration jaune ; on juxtapose alors une goutte de solution aqueuse très diluée de perchlorure de fer.

La digitaline cristallisée donne, à la zone de contact, une coloration vert bleu.

Cette réaction ne s'applique pas à la digitaline amorphe.

Lorsqu'il s'agit de caractériser, dans les recherches toxicologiques, un produit d'extraction chloroformique évaporé dans des verres de montre ou dans de petites capsules de porcelaine, la réaction de Lafon est la plus commode ; la réaction de Keller marche également bien, le résidu se dissolvant bien dans l'acide acétique ; il n'en est pas de même de la réaction de Brissemoret et Derrien, parce que la solution acéto-glyoxylique est trop diluée pour dissoudre facilement le résidu, ce qui fait qu'on obtient une réaction colorée peu intense ; il est bon, dans ce cas,

de commencer par dissoudre le résidu chloroformique dans quelques gouttes d'acide acétique cristallisable ; on verse alors cette solution dans un tube, et l'on ajoute ensuite le réactif glyoxylique.

Présence de l'amidon dans la moutarde de table. — M. GRÉLOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'avril 1908). — La moutarde de table préparée avec la graine de moutarde noire et le vinaigre ne devrait pas renfermer d'amidon, puisque, suivant les auteurs, la graine de moutarde (noire ou blanche) n'en contient pas.

Il est d'usage, il est vrai, d'ajouter un peu de curcuma (1 1/2 p. 1000) à la moutarde, et l'on sait que le curcuma contient de l'amidon, mais on n'en trouverait de ce fait que de très rares grains, qu'il serait facile de reconnaître au microscope.

Or, M. Grélot a eu à examiner plusieurs échantillons de moutarde de table, qui était garantie pure et qui contenait de nombreux grains d'amidon qu'il était facile de confondre avec ceux du riz ; il a recherché d'où ils pouvaient provenir.

Il a examiné des graines de moutarde de Sicile et d'Alsace, et il a constaté qu'un assez grand nombre de cellules de l'assise scléreuse contiennent une sorte de vésicule semblable à une bulle d'air, se gonflant au contact de l'acide acétique à 5 p. 100 ; on aperçoit alors dans cette vésicule un corpuscule arrondi se colorant en bleu par l'iode. Dans le même tégument, on retrouve quelquefois des grains d'amidon, polyédriques comme ceux du riz, mais avec des arêtes moins vives, ayant un diamètre de 8 à 12 μ, tandis que ceux du riz ont un diamètre de 2 à 6 μ, les plus gros atteignant à peine 8 μ. Le hile, lorsqu'il existe, est punctiforme.

Dans les cotylédons, on rencontre parfois de rares cellules contenant aussi des grains d'amidon semblables à ceux décrits ci-dessus ; on n'en trouve pas dans toutes les graines, ce qui doit tenir à leur état de maturité. L'amidon dont on constate la présence dans les graines mûres est de l'amidon primaire, qui n'a pas été résorbé pendant le développement de la graine ; on sait, en effet, qne les graines à huile renferment, au début, de l'amidon qui disparaît peu à peu.

Il est facile de retrouver l'amidon dans la graine de moutarde *finement pulvérisée*. A côté de grains d'amidon parfaits, se colorant nettement en bleu par l'iode, on remarque des corpuscules arrondis ou ellipsoïdes, transparents, incolores et ne se colorant pas en bleu par l'iode, sauf en un point où de la substance amylacée semble s'être concrétée ; cette substance forme comme une petite calotte interne.

D'autres corpuscules, assez semblables à ceux-ci, se teintent uniformément en mauve violacé par l'iode et semblent un terme

de passage entre les corpuscules transparents et les grains d'amidon parfaits.

Si l'on délaie dans l'eau froide de la farine de moutarde *très finement pulvérisée*, et qu'on filtre, le liquide filtré, additionné de solution d'iode ioduré, donne, au bout de quelques minutes, une teinte violacée intermédiaire entre la teinte bleue que donne l'amidon et la teinte rouge-brun que donne la dextrine dans les mêmes conditions. Il y a donc, dans la graine de moutarde, une substance voisine de l'amidon et soluble dans l'eau froide.

Si l'on délaie la même poudre fine dans un peu d'acide acétique à 5 p. 100, pour en faire une pâte ayant la consistance de la moutarde de table, et qu'on l'examine ensuite au microscope, on est surpris de trouver des grains d'amidon beaucoup plus nombreux que dans le cas où la poudre est simplement délayée dans l'eau. De plus, si l'on agite dans l'eau distillée la pâte faite avec l'acide acétique à 5 p. 100, et qu'on titre comme précédemment, le filtratum ne donne plus avec l'iode de teinte violacée ; la substance voisine de l'amidon a donc disparu. Cette transfor mation n'a lieu qu'après un contact de quelques heures avec l'acide acétique. Le phénomène est encore plus manifeste si l'on fait macérer les graines dans l'acide acétique à 5 p. 100 ; après avoir écrasé ensuite ces graines macérées et en avoir délayé la poudre avec de l'eau iodée, on voit au microscope de nombreux grains d'amidon provenant de l'écrasement de l'embryon ; quant aux cellules scléreuses, elles laissent apercevoir, au milieu de leur cavité, un grain d'amidon coloré en bleu.

Il est donc probable que, sous l'influence de l'acide acétique, la substance dont sont formés les grains incolores et ceux qui se colorent en violet par l'iode repasse à l'état d'amidon insoluble dans l'eau et colorable au bleu par l'iode ; le grain d amidon est en quelque sorte régénéré.

Ce que M. Grélot a obtenu expérimentalement se produit dans la fabrication de la moutarde de table : les graines de moutarde étant réduites en poudre fine, les téguments sont brisés et les grains d'amidon sont mis en liberté, la mouture se faisant sous un filet de vinaigre contenant 3,5 p. 100 d'acide acétique.

Si la mouture se fait avec un vinaigre plus faible, pour entraver moins la production de l'essence de moutarde, la substance amylacée ne se transforme plus, mais se dissout comme elle se dissoudrait dans l'eau ; c'est ce qui explique pourquoi certaines moutardes de table ne présentent pas ou présentent très peu d'amidon au microscope, tandis que d'autres en contiennent tout en étant aussi pures.

Indépendamment du degré de maturité des graines, le mode de fabrication intervient donc ; plus la graine est écrasée finement et plus le vinaigre employé est riche en acide acétique, plus on retrouve de grains d'amidon dans le produit fabriqué.

Influence des microbes sur la composition chimique des eaux. — M. le Dr ROUCHY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1908). — M. Rouchy montre que la composition chimique d'une eau varie sous l'influence des microbes qu'elle renferme.

Les matières organiques sont celles qui résistent le mieux aux influences microbiennes. Les substances les moins résistantes sont l'azote nitreux, ou mieux les nitrites ; on les voit quelquefois apparaître en abondance d'un jour à l'autre ; mais de même que leur apparition fut rapide, leur disparition, leur transformation soit en azote gazeux, soit en nitrates, peuvent se produire du jour au lendemain.

Les nitrates évoluent moins rapidement ; on admet que la nitrification est due aux microbes nitrifiants de Schlœsing et de Vinogradsky ; cette nitrification s'établit toujours, et une eau d'égout, qui ne contenait pas traces de nitrates au moment de la mise en flacon, peut arriver à en contenir jusqu'à 37 milligr. par litre après un séjour de 8 mois en vase ouvert, à la température du laboratoire.

Les composés ammoniacaux sont, eux aussi, très facilement et très rapidement modifiés. Une eau qui accusait 3 milligr. d'ammoniaque ne réagissait plus au réactif de Nessler deux jours plus tard. Pour l'eau d'égout, on constate, le jour même ou le lendemain de la mise en flacon, une légère augmentation de l'ammoniaque ; mais la destruction l'emporte sur la formation, et, au bout de trois mois, quelquefois moins, de séjour à l'étuve à 30°, au contact de l'air, ce corps a totalement disparu.

Ces expériences montrent que l'influence microbienne ne se manifeste pas seulement dans les eaux d'égout, mais qu'elle peut intervenir dans une eau quelconque, de telle sorte qu'un chimiste qui a tardé à faire l'analyse d'une eau potable peut déclarer de bonne qualité une eau qui contenait 2, 3, 4 milligr. ou davantage d'azote ammoniacal. La présence de traces d'ammoniaque ou de nitrites dans une eau dénote une souillure organique et, par suite, une eau impropre à la consommation ; leur existence étant très fugace, leur présence peut échapper aux investigations du chimiste qui, croyant à la stabilité absolue de la composition chimique d'une eau, n'a pas procédé immédiatement à l'analyse de l'échantillon qui lui a été confié.

Recherches sur la pulpe dite farine de netté. — MM. GORIS et CRÉTÉ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 janvier 1908). — La *farine de netté* (ou *nété* ou *nére*), produite par le fruit du *Parkia biglobosa* (Légumineuses), a été signalée comme une nourriture très appréciée des indigènes de l'Afrique tropicale. Tout d'abord, il y a lieu de faire remarquer qu'on donne à tort à cette substance le nom de farine, car elle ne con-

tient pas d'amidon ; c'est une pulpe, qui se forme au fur et à mesure de la maturation de la gousse et dans laquelle sont noyées les semences. On rencontre une pulpe analogue dans les gousses d'autres plantes de la même famille, mais la pulpe du *Parkia biglobosa* en diffère en ce qu'elle est sèche et friable à la maturité.

Voici la composition de la pulpe en question :

Eau.	4,90	p. 100
Cendres.	4,96	—
Phosphates en (acide phosphorique).	0,383	—
Azote total.	0,624	—
Substances solubles dans le sulfure de carbone.	1,30	—
Substances solubles dans l'alcool. .	56,67	—
— — dans l'eau. . .	72,00	—

La substance grasse extraite par le sulfure de carbone est d'une couleur jaune-rougeâtre, de consistance butyreuse, d'une odeur rappelant celle de la pulpe et parsemée d'aiguilles cristallines.

Après saponification de cette substance par la soude, le savon a été dissous dans l'alcool, et la solution a été traitée par un courant d'acide carbonique, destiné à neutraliser l'excès de soude ; après évaporation, le résidu a été repris par l'éther, qui a laissé le savon indissous. La solution éthérée, évaporée à siccité, puis reprise par l'alcool absolu bouillant, a abandonné, par refroidissement, un résidu qui, après purification, a donné un produit blanc, cristallisé, fusible à 135°, donnant les réactions de Salkowski et de Schiff ; c'était donc une cholestérine, dont le pouvoir rotatoire était $\alpha_D = -26^0$ en solution chloroformique.

Si l'on traite par 2 ou 3 volumes d'alcool un volume de macération aqueuse de pulpe, ou précipite une matière gélatineuse transparente, qui a toutes les propriétés des pectines (précipitation par l'eau de chaux, l'eau de baryte, la pectase, l'acétate et le sous-acétate de plomb, les sulfates d'ammoniaque et de magnésie, etc.); son pouvoir rotatoire est dextrogyre (+ 226) ; traitée par l'acide azotique, elle donne de l'acide mucique.

Si l'on traite par l'alcool la pulpe épuisée par le sulfure de carbone, on obtient une liqueur qui, après évaporation, donne un extrait constitué par un mélange de trois sucres (saccharose, glucose et lévulose). Avec le temps, le saccharose a une tendance à diminuer dans la pulpe.

La pulpe de netté doit donc être considérée comme ayant une véritable valeur alimentaire, puisqu'elle renferme des matières grasses, des phosphates et des sucres. C'est une matière première qui renferme plus de saccharose que la betterave, laquelle n'en contient pas plus de 18 à 20 p. 100. La quantité de saccharose

qu'elle renferme (25 p. 100) est égale à celle qu'on trouve dans la canne à sucre.

Si cette pulpe peut être produite en quantité assez considérable, elle est susceptible de nombreux usages industriels.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du manganèse dans les fontes et les aciers. — M. E. RAYMOND (*Bulletin de la Société chimique de Belgique*, 1908, p. 75). — Beaucoup de procédés rapides, volumétriques et même colorimétriques, ont été proposés pour doser le manganèse dans les fontes et les aciers. Parmi les plus connus et les plus suivis dans les laboratoires des hauts-fourneaux et des aciéries, il faut mentionner le dosage volumétrique d'après Guyard, repris plus tard par différents chimistes, notamment par Volhard, puis modifié par Wolff. Il consiste à dissoudre la fonte ou l'acier de manière que le fer soit à l'état de peroxyde, et le manganèse à l'état de protoxyde, à précipiter le fer par l'oxyde de zinc, après quoi le manganèse est titré en présence du précipité par le permanganate potassique de titre connu.

L'auteur, qui a décrit antérieurement (1) une méthode volumétrique pour le dosage du manganèse dans les aciers, fontes blanches, spiegels et ferro-manganèses, a fait une série d'essais comparatifs avec celle à l'oxyde de zinc.

La méthode consiste : 1° à précipiter le manganèse à l'état de bioxyde; 2° à redissoudre ce bioxyde dans une solution de sulfate ferroso ammonique, acidulée de façon à ramener le manganèse à l'état manganeux; 3° à doser volumétriquement, au moyen d'une solution de permanganate de potasse d'un titre connu en fer, la quantité de sel ferreux transformé en ferrique.

La précipitation du manganèse à l'état de bioxyde a lieu au moyen du chlorate de potasse en présence d'AzO^3H, suivant les indications données par Hannay en 1877 et étudiées par Beilstein et Jawein en 1879.

Mode opératoire.— 1° *Acier et fonte blanche.*— On pèse 3 gr. d'acier, qu'on place dans un petit matras d'Erlenmeyer (7 centim. de diamètre à la base et 17 centim. environ de hauteur), et l'on attaque par 60 cc. d'AzO^3H ($D = 1,2$) ajoutés petit à petit; après réaction, on chauffe afin d'achever la dissolution et de faire disparaître les matières ulmiques provenant du carbone combiné ; on retire le matras du feu ; on y ajoute 8 à 10 gr. de chlorate de potasse, puis 20 cc. d'AzO^3H ($D = 1,4$) ; on le replace sur le feu, en ayant soin

(1) *Rev. univ. des mines, etc.*, t. XIII, 2e série, mars-avril 1883, p. 460.

de ne pas chauffer trop fort dès le début, afin d'éviter une trop forte concentration et afin qu'il reste assez d'AzO^3H pour la précipitation complète du bioxyde de manganèse.

Ce précipité étant formé, on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il soit devenu brun-noir et que les gaz chlorés soient chassés; le volume du liquide est alors diminué à peu près de moitié ; on retire du feu ; on ajoute un peu d'eau froide, pour permettre la filtration à travers un filtre de bon papier, puis on lave également le matras et le précipité à l'eau froide : le filtre contenant le bioxyde de manganèse est placé dans un vase à essai volumétrique ; dans le matras où s'est faite l'attaque et au fond duquel adhère parfois un peu du précipité, on fait couler 25cc. exactement mesurés d'une solution de sulfate ferroso-ammonique acidulée, préparée dans les proportions suivantes :

Sulfate ferroso-ammonique . . .	40gr.
Eau	1.000cc.
Acide sulfurique concentré . . .	30cc.

Ces 25cc. de solution, après avoir dissous d'abord la petite quantité du précipité qui pouvait adhérer au matras, sont jetés sur le bioxyde dans le vase pour l'essai volumétrique ; le précipité s'y dissout complètement, transformant ainsi une partie déterminée du sulfate ferreux en sel ferrique ; on rince le matras avec une certaine quantité d'eau (100cc. environ), qu'on verse ensuite sur la liqueur qui est prête à être titrée.

Pour le titrage, on se sert d'une solution de permanganate de potasse à 4gr. par litre, dont on détermine le titre en fer ; on dose ainsi volumétriquement la quantité de sel ferreux restée dans la solution du bioxyde de manganèse ; on mesure également 25cc. de la même solution de sulfate ferroso-ammonique étendue comme précédemment, et l'on y dose le sel ferreux total ; la différence entre les deux titrages correspond à l'oxydation produite par le bioxyde de manganèse ; la quantité de fer qu'elle représente, multipliée par 0,491, donne la teneur en manganèse contenue dans la prise d'essai.

S'il s'agissait d'une fonte spiegel ou d'un acier au manganèse, il faudrait faire l'attaque sur 1gr. seulement, et, pour un ferromanganèse, sur 0gr. 2 ; dans ces cas, la redissolution du précipité de bioxyde exigerait 50 ou même 75cc. de la solution de sulfate ferroso-ammonique.

2° *Fontes grises.* — On attaque 2gr. de fonte grise dans un petit vase de Berlin par 40cc. d'AzO^3H ($D = 1,2$) ; après réaction, on chauffe, puis on ajoute quelques gouttes d'acide fluorhydrique, et l'on fait bouillir pendant quelque temps ; on étend d'un peu d'eau, afin de séparer le graphite en filtrant la liqueur à travers un filtre ordinaire, et on la reçoit dans un petit matras d'Erlenmeyer, comme pour l'attaque des aciers.

Grâce à l'acide fluorhydrique, la filtration se fait rapidement, la silice ne gênant pas, et, dans la suite des opérations, lorsque le précipité de bioxyde de manganèse est formé. ce dernier est plus fin et peut se dissoudre plus facilement dans le sulfate ferroso-ammonique D'ailleurs, l'emploi de l'acide fluorhydrique est aussi à conseiller dans le cas d'une fonte blanche un peu siliceuse.

Le filtre, qui contient le graphite avec un peu de silice, est lavé à l'eau chaude acidulée d'AzO^3H ; on fait bouillir le filtratum de façon à ramener son volume à 50cc. environ; on retire du feu, puis on ajoute 8 à 10 gr. de chlorate de potasse et 20 cc. d'AzO^3H ($D = 1,4$). et l'on continue ainsi qu'il a été dit pour les aciers.

Pour le cas particulier des ferro-silicium, qui ne sont pas attaquables par AzO^3H seul, il faut, après avoir employé les 40 cc. d'acide, ajouter plus d'acide fluorhydrique que pour les fontes grises ordinaires ; la réaction se produit immédiatement : on fait bouillir pendant assez longtemps, puis on filtre le graphite.

Dosage du sélénium dans les corps organiques. — MM. P. DOBRINER et A. OSWALD (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 255). — Cette méthode, décrite par H. Frerichs, repose sur l'insolubilité pratique du sélénite d'argent dans l'alcool à 90-95°. La teneur en argent de ce sel se détermine par la méthode de Volhard.

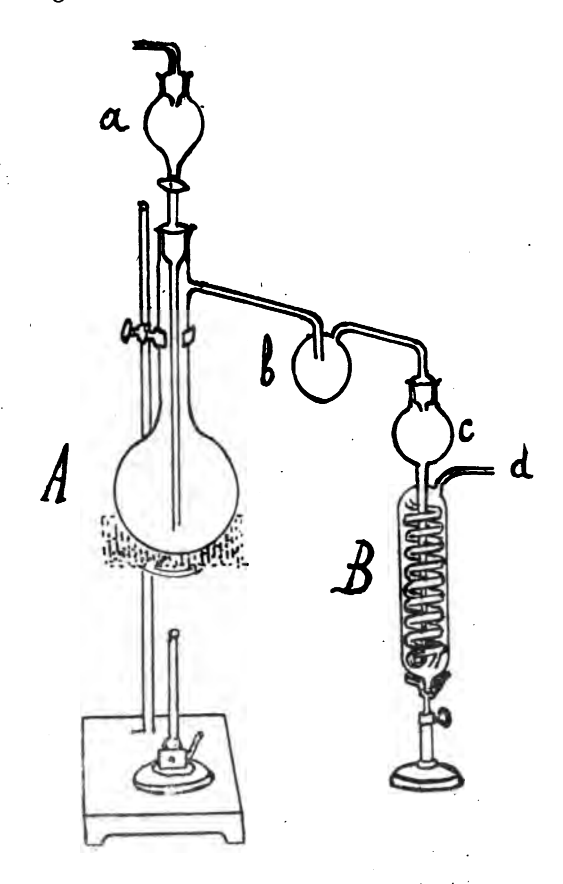
On attaque à la manière habituelle 0gr.2 à 0gr.3 de la substance avec AzO^3H en présence du nitrate d'argent ; on évapore à siccité le contenu du tube; on attaque le résidu par quelques gouttes d'eau ; on ajoute de l'alcool ; on filtre, et l'on se débarrasse de l'excès de nitrate d'argent par lavage à l'alcool ; on dissout à l ébullition le sélénite d'argent dans l'acide nitrique dilué, et l'on titre à la manière habituelle avec le sulfocyanure d'ammonium N/10. N. B.

Appareil pour le dosage du soufre dans les fontes et les aciers. — M. E. RAYMOND (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1908, p. 181). — Lorsqu'on dose le soufre dans les fontes et les aciers par évolution, c'est-à-dire dégagement de l'hydrogène sulfuré produit par HCl étendu et son oxydation pour le transformer en SO^4H^2 qu'on précipite par le chlorure de baryum, on réalise généralement cette oxydation par HCl brômé ; pour cela, différents appareils ont été appliqués ou proposés; tels sont : la burette à perles de verre, la spirale de Winkler, le tube à dix boules, le tube de von Reis, le verre à pied à cinq boules.

Le premier de ces appareils exige une surveillance et des manipulations assez longues ; les deux suivants demandent un pas-

sage de gaz relativement lent pour l'absorption, et les derniers sont incommodes à cause des vapeurs de brôme qu'ils laissent dégager dans l'atmosphère.

L'auteur utilise le tube à serpentin de Heinz-Nowicki, qu'il a modifié de façon à donner à l'appareil la disposition représentée par la figure ci-contre.



Le ballon A, dans lequel se fait l'attaque est celui adopté par von Reis ; il porte le tube à robinet avec l'entonnoir *a* servant à l'introduction d'HCl et au passage d'un courant d'acide carbonique ; il porte sur le côté l'ampoule *b*, destinée à retenir le liquide acide qui pourrait être entraîné.

L'oxydation de l'hydrogène sulfuré se fait dans le tube à serpentin B, auquel l'auteur a ajouté la boule *c*, surmontée d'une tubulure rodée dans laquelle vient s'adapter le tube latéral du ballon A, en supprimant ainsi tout raccord en caoutchouc. Cette boule sert, non-seulement dans le cas où il y aurait dépression

de gaz, mais aussi pour l'introduction d'HCl brômé et de l'eau de lavage en faisant l'office d'entonnoir. L'extrémité *d* est mise en communication avec un tube destiné à conduire les vapeurs de brôme au dehors (1).

Dosage de l'arsenic dans les papiers de tenture, tissus, etc. — M. H. W. WILEY.— (*Comptes rendus du Congrès chim.*, Rome, 1906). — La méthode utilisée par le laboratoire de chimie du ministère de l'Agriculture, aux Etats-Unis, est une modification de celle publiée par Sanger en 1891 ; elle permet de déceler 0 milligr.5 d'arsenic.

Les procédés préconisés par MM. Bertrand et Gautier permettent de caractériser et de déterminer de beaucoup plus petites quantités, mais sont inutiles pour la recherche de cet élément dans les papiers et tissus.

Les réactifs employés, zinc, SO^4H^2 et AzO^3H doivent être absolument exempts d'arsenic.

On fait un essai à blanc, avec les mêmes quantités et les mêmes appareils, pendant deux heures.

Mode opératoire. — Dans le cas de papiers de tenture, on coupe un échantillon de 10 centimètres sur 8, et, dans le cas d'étoffes. de 30 centimètres sur 27; on coupe ces échantillons en petits morceaux, et on les attaque, dans une capsule de porcelaine, par 1 à 5cc. d'un mélange de 30 p. de SO^4H^2 et 1 p. d'AzO^3H ; on laisse agir pendant quelques minutes, et l'on ajoute quelques gouttes d'eau ; on chauffe ensuite doucement jusqu'à presque totale disparition des fumées d'anhydride sulfurique ; on broie la masse charbonneuse obtenue ; on ajoute un peu d'eau, et l'on fait bouillir, afin de chasser l'acide sulfureux ; on filtre sur un petit filtre, et on lave au volume d'environ 40cc. ; on passe ensuite le filtratum dans un appareil, qui consiste en un petit flacon à large ouverture, d'une contenance d'environ 100cc. muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, à travers l'un desquels pénètre, jusqu'au fond du flacon. un entonnoir à séparation ; par l'autre trou passe un tube de dégagement, lequel est réuni à un tube de Liebig contenant une petite quantité de solution d'acétate de plomb destinée à retenir le tellure, le sélénium et le soufre ; ensuite se trouve disposé un tube à chlorure de calcium, puis un long tube de verre, lequel est étiré en tube capillaire dans une de ses portions ; on chauffe environ à un peu plus d'un centimètre avant la portion étirée, à l'aide de deux brûleurs Bunsen, le tube en cette partie étant protégé par un morceau de toile métallique.

(1) L'appareil est construit par la maison E. Laoureux et Cie, de Liège.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit environ 3 gr. de zinc exempt d'arsenic dans le flacon, puis 30 cc. de SO^4H^2 au 1/8 exempt d arsenic ; on laisse l'appareil marcher pendant 15 minutes, puis on chauffe le tube pendant 20 minutes, de manière à s'assurer de l'absence de l'arsenic ; on ajoute alors l'extrait provenant du papier ou du tissu à analyser, puis on continue à chauffer pendant 1 heure.

Le miroir d'arsenic obtenu est alors comparé avec d'autres enduits contenant des quantités connues d'arsenic et préparés au préalable avec le même appareil.

Les miroirs types contiennent ordinairement 0,005 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,065 et 0,07 milligr. d'arsenic. On les conserve en tubes scellés ; on doit les renouveler toutes les trois semaines et les conserver dans milieu sombre.

Dans le cas où la quantité d'arsenic obtenue est supérieure à 0 milligr. 07, la partie du tube où se trouve le miroir est coupée et soigneusement placée dans un dessiccateur ; on la pèse sur une balance très sensible ; puis on dissout l'arsenic dans l'hypochlorite de soude ; on lave à l'eau distillée, à l'alcool et à l'éther ; on sèche et l'on pèse.

La solution type destinée à l'obtention des miroirs types, se prépare en dissolvant à l'ébullition 0 gr. 0855 d'acide arsénieux chimiquement pur et sec dans une solution de bicarbonate de soude exempt d'arsenic, acidulant faiblement par SO^4H^2 et complétant 1 000 cc. Chaque cc. contient 0 milligr. 0648 d'arsenic.

La méthode de dosage électrolytique de l'arsenic proposée par M. Thorpe est un peu plus délicate que la précédente.

P. T.

Méthodes d'essai des pétroles (3e *Congrès du pétrole*). — Au dernier Congrès des industries du pétrole ont été proposées les méthodes suivantes pour les *pétroles raffinés* :

1° *Densité.* — Densimètre sensible à 15° ; lire à la partie supérieure du ménisque.

2° *Inflammabilité.* — A l'appareil Pensky.

3° *Rendement.* — Distillation selon Engler. Il est convenable de doubler les proportions du liquide et du volume de l'appareil.

4° *Nomenclature des fractionnements.* — (Commission spéciale).

5° *Couleur.* — Par comparaison avec une solution diluée de bichromate de potassium et exprimée en milligr. de bichromate par litre.

6° *Congélation.* — Faire cristalliser et laisser réchauffer ensuite ; noter la température à laquelle le liquide redevient clair.

7° *Capillarité.* — Avec une mèche plate de dimensions déterminées formant siphon ; les hauteurs H et *h* fixées et le liquide mis en mouvement de H vers *h*. La capillarité se mesurera par le poids de liquide transporté en deux heures.

8° *Combustion dans les lampes.* — (Commission spéciale.
En notant le nombre de gr. dépensés et le nombre de carcel-heure produites.

Définition des produits commerciaux.

Essences. — Les produits qui, selon Engler, distillent avant 150° :

Essences légères au	dessous de	75°
Essences légères de	75° à	125°
Essences lourdes de	125° à	150°

Huiles lampantes. — Les produits qui distillent selon Engler de 150° à 300°.

La qualité peut se définir plus complètement par un fractionnement en poids des produits qui distillent :

de 150° à 175° (huiles légères)
de 175° à 275° (huiles de cœur)
de 275° à 300° (pétroles denses)

Et, pour l'essai de combustion, dans les lampes du Congrès.

Huiles lourdes. — Les produits qui passent au-dessus de 300° et ne peuvent servir ni au graissage, ni à l'éclairage.

Huiles de graissage.

Huiles épaisses. — Celles qui ne possèdent, aucune fluidité à 35° à l'ixomètre de Barbey.

Huiles fluides moyennes. — Celles qui possèdent à 15° une fluidité inférieure à 15 à l'ixomètre de Barbey.

Huiles fluides. — Celles qui, à 15°, ont une fluidité supérieure à 15 à l'ixomètre de Barbey.

Paraffines. — Paraffine blanche, paraffine brute; compléter la définition par le point de fusion.

Vaseline. — Définir la vaseline par la couleur et l'origine.

La vaseline blanche doit être rigoureusement inattaquable à froid par SO^4H^2 à 66° Bé.

P. T.

Cire de Carnauba (*Industria quimica* d'avril 1908). — Cette cire est extraite des feuilles d'un palmier du Brésil ; elle est blanche, jaunâtre ou grise ; on l'emploie pour les bougies dures, pour recouvrir les câbles, pour la fabrication des crèmes pour la chaussure et des cylindres de phonographes.

Point de fusion.	84 à 86°
Densité	0,995 à 1.000
Indice de saponification . .	79
Indice d'acidité.	4

P. T.

Le plantal (*Industria quimica* d'avril 1908). — Le Dr Breckebusch donne la composition suivante pour le médicament nommé *Plantal* (diabète et calculs biliaires).

Eau	4,35
Acide citrique	43,38
Bicarbonate de sodium . .	37,51
Sulfate de sodium. . . .	14,20
Chlorure de sodium . . .	0,45

P. T.

Nouveau minerai de vanadium. — M. JOSÉ CABANACH (*Industria quimica,* 1908, p. 31). — Jusqu'ici les principaux gisements de vanadium connus étaient ceux de Santa-Martha (Espagne) et ceux du Colorado.

Il y a quelques années, on découvrit, dans la République Argentine, des charbons riches en vanadium. Les cendres d'un de cés charbons provenant de San Rafael (province de Mendoza) avaient la composition suivante :

Anhydride vanadique . . .	38,22	p. 100
» phosphorique. .	0.71	—
» sulfurique . . .	12,06	—
Chaux, magnésie, potasse. .	12,30	—
Oxyde de fer, alumine. . .	18,76	—
Silice	13,70	—

On a découvert récemment un gisement important exploité par l'*American Vanadium Co*, dans la montagne de Lasca (Pérou). Il est formé par un nouveau minerai de vanadium, la *patronite*, de couleur vert foncé, analogue à celle de l'olivine et ayant une cassure conchoïdale. Sa composition est la suivante :

Vanadium	16,08	p. 100
Soufre	54,06	—
Fer	2,45	—
Soufre (soluble dans CS^2) .	6,55	—
Silice.	10,88	—
Alumine.	3,85	—
Anhydride molybdique . .	0,50	—

Le vanadium y serait à l'état de sulfure. Le filon a une puissance atteignant jusqu'à 2 m. 50, avec une richesse en vanadium oscillant entre 9,5 et 15,7 p. 100. P. T.

Analyses de mastics Serbat. — M. FRIBOURG (*Industria quimica*). — Un des échantillons analysés a donné :

Huile	10
Bioxyde de manganèse .	25
Sesquioxyde de fer. . .	13,75
Alumine	1,25
Silice	20
Sulfate de baryte . . .	30

Quatre autres échantillons ont donné :

Huile	11
Bioxyde de manganèse .	20
Sesquioxyde de fer. . .	29
Silice	20
Sulfate de baryte . . .	20

P. T.

Dosage de la résine de pin. — M. HANS REBS (*Industria quimica*, 1907, p. 327). — L'auteur propose une nouvelle méthode pour doser les résines dans les mélanges résineux, les laques, le vernis copal, la poix et le papier. 10 gr. de substance sont traités par 20 à 25 cc. de potasse à 10 p. 100 durant un quart d'heure, en chauffant au bain-marie; après refroidissement, le savon est décomposé par HCl dilué; on sépare la résine précipitée; on lave à froid et l'on dessèche; on pulvérise le produit sec, qu'on reprend à chaud par environ 50 cc. d'éther de pétrole; on filtre, et l'on précipite par l'ammoniaque; on filtre de nouveau; on chauffe au bain-marie la résine obtenue pour la déshydrater et la priver d'ammoniaque, et l'on pèse.

P.T.

Caractérisation de certaines essences au moyen du chlorhydrate de phloroglucine — M. KOBERT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907; p. 711). — On sait que le chlorhydrate de phloroglucine donne avec les membranes durcies une coloration rouge-violacé intense. La phloroglucine donne également, avec la vanilline, en présence d'un acide, une réaction colorée rouge par formation d'un dérivé du triphénylméthane $C^{20}H^{18}O^{8}$. Cette réaction est usitée par la médecine clinique pour la recherche d'HCl.

M. Kobert a constaté que le chlorhydrate de phloroglucine donne aussi une belle coloration avec certaines huiles essentielles.

Le réactif employé pour cette réaction est préparé de la façon suivante : on dissout une partie de phloroglucine dans 10 p. d'alcool; à 1 cc. de cette solution alcoolique on ajoute quelques cc. d'HCl concentré; à une goutte ou à un petit cristal de la substance à essayer on ajoute environ 1/2 à 1 cc. du réactif.

Il se produit une belle coloration rouge avec les essences de

moutarde, de girofle, de piment, d'aneth, de fleur d'oranger, de jaborandi, d'estragon, de basilic, de lavande, de baume du Pérou, de persil, de sassafras.

Les essences de bergamotte, d'anis, d'eucalyptus, de menthe frisée, de romarin, de citronnelle donnent une coloration brun-rougeâtre.

Avec beaucoup d'autres essences, on obtient un précipité rouge sale ou blanc sale.

L'essence de menthe américaine devient rouge sale par chauffage avec le réactif ; l'essence de menthe japonaise devient jaune ; l'essence de menthe Mitcham devient rouge pâle; exempte de terpène elle devient rouge sale. L'essence naturelle de cochléaria devient brune ; l'essence artificielle donne un trouble blanchâtre.

L'auteur a recherché si la coloration rouge peut être obtenue avec certaines parties constituantes des essences. Il a constaté que les essences mises en expérience (à l'exception de l'essence de feuilles de jaborandi et de l'essence de baume du Pérou) contenaient un ou plusieurs des principes suivants : linalol, éugénol, safrol, myristicine, méthylchavicol, apiol, géraniol et aldéhyde cinnamique.

Ces corps, contrairement aux essences, possèdent une composition chimique définie. Ils donnent, avec le chlorhydrate de phloroglucine, une coloration rouge intense.

Au point de vue de la constitution chimique, l'auteur a constaté que tous ces corps contiennent le groupement allyle $— CH^2 — CH = CH^2$. L'eugénol, par exemple, peut être considéré comme l'allylgaïacol, le safrol comme un éther allylpyrocatéchine-méthylénique, l'apiol comme un éther allyltétroxylbenzoldiméthylénique, la myristicine comme un éther allylpyrogallo-méthylique.

Dans le linalol et le géraniol, il y a deux atomes d'hydrogène remplacés par deux groupes méthyle :

$$— CH^2 — CH = C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Dans l'aldéhyde cinnamique :

$$\begin{matrix} O \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} C — CH = C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown C^6H^5 \end{matrix}$$

un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe phényle.

L'isosafrol et l'isomyristicine, qui, au lieu du groupe allyle, contiennent le groupe propényle $CH = CH — CH^3$, ne donnent pas de coloration avec le chlorhydrate de phloroglucine.

D'autres corps contenant le groupe allyle donnent également la coloration ; par exemple, le sulfure d'allyle, le chlorure d'allyle, la diallylurie, l'alcool allylique, l'alcool cinnamique, etc.

N. B.

Dosage de l'acidité dans les terres. — M. le Dr H. SÜCHTING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 151). — L'auteur a perfectionné la méthode de Racke, qui présente l'inconvénient d'être faussée par la décomposition des matières organiques du sol analysé. Le principe de la méthode est le suivant : on fait agir les acides de la terre sur une quantité déterminée de carbonate de chaux ; on détermine CO^2 ainsi déplacé ; on attaque ensuite par HCl le $CaCO^3$ non décomposé. L'excès de CO^2 ainsi obtenu sur la quantité théorique que peut donner le $CaCO^3$ mis en œuvre, représente CO^2 provenant de la décomposition des matières organiques.

On place dans un ballon 10 à 50 gr. de terre, selon sa composition, et l'on remplit d'eau à moitié ; on ferme le ballon avec un bouchon de caoutchouc qui porte un tube pour barbotage d'hydrogène (gaz inerte pour le déplacement), un tube abducteur et un agitateur à ailettes ; on introduit également dans le mélange un petit excès de carbonate de chaux. L'appareil est relié à un absorbeur contenant une lessive alcaline titrée. On fait passer en agitant le courant d'hydrogène (6 à 10 bulles par seconde), afin de déplacer CO^2 mis en liberté par les acides humiques ; au bout de 2 heures, on sépare l'absorbeur ; on en met un nouveau garni, et l'on introduit dans le ballon HCl à 20 p. 100 ; on fait agir encore pendant une heure. Les solutions alcalines sont retitrées pour déterminer CO^2 absorbé.

Il est important d'employer, pour le délayage de la terre, de l'eau bouillie et de vérifier le titre de la liqueur alcaline avant chaque opération.

Dans la généralité des cas, l'opération de contrôle de la décomposition des matières organiques n'est pas nécessaire.

E. S.

Dosage de la morphine dans l'opium. — M. H. MÜHE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 266). — Ph. Schidrowitz propose la méthode suivante : on fait macérer pendant 15 minutes avec 6 cc. d'eau 6 gr. d'opium grossièrement pulvérisé ; on transforme ensuite le tout en une pâte, qu'on transvase dans une fiole d'Erlenmeyer tarée de 100 cc., et on lave avec de l'eau jusqu'à obtention du poids de 54 gr. ; on agite pendant 5 minutes, puis on abandonne le tout pendant une heure en agitant fréquemment ; on filtre alors sur un filtre sans pli dans une fiole de même dimension, et l'on recueille 42 gr. de liquide ; on ajoute au filtratum 2 gr. de solution de salicylate de soude à 50 p. 100 ; on agite pendant 1/2 minute ; on filtre et l'on recueille 36 gr. de liquide ; on ajoute alors au filtratum 15 cc. d'éther, et, après avoir retourné une ou deux fois le vase, on ajoute 5 cc. 2 d'ammoniaque diluée (17 gr. d'ammoniaque de densité 0,960 et

83gr. d'eau) ; après avoir bouché soigneusement le vase, on agite pendant 10 minutes, et on laisse le mélange au repos pendant 24 heures à 12° ; on filtre le plus possible de la couche éthérée ; on ajoute encore 15cc. d'éther ; on agite et l'on filtre l'éther ; on verse alors tout le liquide sur le filtre ; on lave deux ou trois fois le vase et le filtre avec environ 5cc. d'eau saturée d'éther ; on sèche le filtre et les cristaux entre des feuilles de papier buvard ; on fait passer la plus grande partie des cristaux dans le vase ; on fait sécher celui-ci ainsi que le filtre à 55°, et l'on introduit le reste des cristaux dans le vase ; on dissout l'alcaloïde dans 25cc. d'acide sulfurique N/10 ; on dilue à 50cc., et l'on titre l'excès d'acide en présence du méthylorange. Soit x le nombre de cc. d'acide employés ; la teneur en morphine de l'opium est égale à :

$$x \times 0,7575 + 1/13\ (x \times 0,7575).$$

N. B.

Nouveau réactif pour rechercher et doser l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique. — MM. KASTLE et ARNOSS (*Journal of biolog. Chem.*, 1907, p. 11). — Le nouveau réactif proposé par les auteurs est la matière colorante du chou rouge ; on fait macérer dans l'eau les feuilles de ce chou ; on décolore par l'acide sulfureux la macération ainsi obtenue, et l'on chasse par l'ébullition l'excès d'acide sulfureux ; on filtre (au besoin, on ajoute un peu d'albumine d'œuf afin d'obtenir plus facilement un liquide limpide). HCl colore en rouge pourpre le liquide obtenu.

Pour doser HCl libre dans le suc gastrique, on en prend 1cc., qu'on additionne de 2cc. de réactif et de 1cc. d'eau ; après un contact de 10 minutes, on compare la teinte obtenue avec celle que donne un mélange de 1cc. d'HCl décinormal, 2cc. de réactif et 1cc. d'eau.

Dosage des comprimés de chlorure mercurique. — M. E. RIMINI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1908, p. 145), — On dissout une pastille dans une petite quantité d'eau chaude ; on ajoute 20cc. d'une solution saturée de sulfate d'hydrazine neutralisée au méthylorange et 10cc. de solution de soude normale. Après quelques minutes de repos, on filtre et on lave à l'eau chaude. D'après la formule

$$SO^4H^4Az^2NaH + 2HgCl^2 + 5NaOH$$
$$= 4NaCl + SO^4Na^2 + 2Hg + Az^2 + 5H^2O$$

cinq molécules de soude correspondent à deux molécules de chlo-

rure mercurique, d'où chaque cc. de soude normale correspond à 0gr.10836 de chlorure mercurique; il suffit donc de titrer l'excès d'alcalinité avec SO^4H^2 décinormal.

La coloration des pastilles ne nuit pas à la réaction.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse qualitative d'après la théorie des ions, par le docteur Wilhelm Böttger. 1 vol. de 524 pages, avec 24 fig. dans le texte, un tableau spectral et un tableau séparé pour l'usage du laboratoire (Wilhelm Engelmann, éditeur, Leipzig). Prix : 12 fr — Ce nouveau traité d'analyse qualitative a pour objet de baser l'enseignement pratique au laboratoire sur l'état des substances dissoutes, au lieu de faire simplement mention de cet état comme cela arrive fréquemment. Pour faciliter l'usage de son ouvrage, l'auteur a traité séparément les questions générales et les questions spéciales ; l'unité du livre n'en est, du reste, nullement influencée, mais les différentes parties sont au contraire étroitement reliées entre elles.

La première partie est consacrée à l'exposition des théories générales, illustrée d'expériences simples qui en rendent la compréhension très facile. Dans la seconde partie, sont donnés des conseils pratiques sur le travail au laboratoire et sur les essais préliminaires. Viennent ensuite les réactions caractéristiques des ions, puis enfin la marche à suivre pour une analyse qualitative. Les éléments rares sont traités à part dans la cinquième partie.

Cet ouvrage est un guide très complet, qui sera consulté avec un vif intérêt, nous n'en doutons pas, par tous les chimistes connaissant la langue allemande.

N. B.

Les découvertes modernes en physique ; leur théorie et leur rôle dans l'hypothèse de la constitution électrique de la matière, par O. Manville (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 5 fr. — Depuis une dizaine d'années, certains physiciens ont mis en avant la constitution électrique de la matière, et la théorie d'Arrhénius, ou théorie des ions, a rencontré, surtout à l'étranger, un assez grand nombre de partisans.

En France, elle n'a pas eu encore beaucoup d'écho, et cela tient principalement à ce qu'il n'existe pas de livre traitant ce sujet dans son ensemble et à ce qu'on est obligé de recourir à des travaux originaux dispersés dans des revues et écrits en différentes langues.

M. Manville a pensé qu'il serait utile aux physiciens et aux chimistes français en publiant un livre donnant un schéma des méthodes expérimentales sur lesquelles est basée la théorie des ions et des électrons. L'auteur sait très bien que cette théorie ne sera définitivement acceptée que lorsqu'elle aura été confirmée par l'expérimentation, et il ne

prétend pas imposer au lecteur l'hypothèse d'une constitution électrique de la matière. Il indique simplement les raisons qui ont inspiré les auteurs de la théorie, et son livre permettra, même aux adversaires de cette doctrine nouvelle, des objections pour la combattre.

Voici les titres des chapitres de cet ouvrage : I. Décharge électrique à travers les liquides; II. Décharge à travers les gaz; III. Ionisation des gaz ; IV. L'électron; V. Introduction à la théorie électronique de la matière ; VI. Radioactivité induite de la matière ; VII. Théorie électronique de la matière.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté nommant le chef du laboratoire des expertises au ministère du Commerce et un chimiste de ce laboratoire. — Par arrêté du ministre du Commerce du 5 juin 1908, M. Halphen, chimiste du laboratoire des expertises au ministère du Commerce et de l'Industrie, est nommé chef de ce laboratoire en remplacement de M. Riche, décédé.

M. Labbé, licencié ès sciences physiques et chimiques, est nommé chimiste au même laboratoire en remplacement de M. Halphen.

ERRATUM

Dans le numéro de juin 1908, p. 210, l'article intitulé : *Dosage simultané du fer et du vanadium par voie volumétrique* a été indiqué comme ayant pour auteurs MM. *T. Warynski* et *A. Mdivani ;* il faut lire : *T. Warinski* et *B. Mdivani*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse des ferrochromes à haute teneur en carbone,

Par MM. A. Caffin et F. Dhuique-Mayer.

Les analyses de ferrochromes à haute teneur en carbone et en chrome présentant quelques difficultés, nous avons pensé faire œuvre utile en présentant ici les résultats de nos observations.

Dosage du chrome. — Pour doser le chrome, aucune difficulté. On attaque le ferrochrome bien porphyrisé par le peroxyde de sodium, de façon à obtenir du chromate de soude. On titre celui-ci au moyen de la liqueur de Mohr et d'une solution titrée de permanganate de potasse (Voir le mode opératoire dans le *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, par L. Campredon, p. 242).

Dosage du carbone total. — Les ouvrages spéciaux concernant les analyses métallurgiques s'étendent peu sur ce dosage. Nous avons fait l'étude comparative des divers procédés qui y sont sommairement exposés.

Après quelques essais infructueux, nous avons rejeté toutes les méthodes basées sur la séparation préalable de la matière carbonée ; la méthode au chlore de Woehler est trop délicate ; quant à la méthode d'attaque par le chlorure double de cuivre et de potassium, elle est inapplicable. En effet, ainsi que le fait remarquer M. Campredon dans son *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, les ferrochromes ne sont attaqués que faiblement et difficilement par ce réactif.

Nous avons cependant tenu à vérifier par nous-mêmes s'il n'était pas possible de dissoudre les ferrochromes dans le chlorure de cuivre et de potassium, en employant le dispositif recommandé par M. Carnot Celui-ci conseille d'opérer la dissolution dans un courant de CO^2 en présence d'une feuille de platine, qui faciliterait l'attaque en formant, au sein du liquide, un couple électrique avec le métal. Nous avons fait nos essais sur le métal aussi finement divisé que possible par une porphyrisation poussée à la dernière limite. Grâce à toutes ces précautions, nous sommes arrivés à une dissolution à peu près complète des échantillons de ferrochromes à teneur en chrome assez peu élevée ; mais, dès que cette teneur atteignait 50 à 60 p. 100, l'attaque était presque nulle, même en la prolongeant pendant 6 heures.

Nous avons donc été amenés à recourir aux méthodes basées sur la combustion directe du carbone contenu dans les ferrochromes. Parmi les méthodes préconisées jusqu'ici, nous avons donné la préférence à celle de M. Jaboulay (*Revue de chimie pure et appliquée*, juin 1903), qui nous a paru bien étudiée. Ce procédé consiste à placer 0gr.2 de ferrochrome dans une nacelle en porcelaine, qu'on introduit dans un tube en porcelaine ; on chauffe au rouge vif dans un courant d'oxygène pur pendant 4 à 6 h. ; on absorbe CO^2 formé dans une solution de chlorure de baryum ammoniacal ; on recueille le carbonate de baryte produit avec quelques précautions ; on le dissout dans HCl et on le reprécipite par SO^4H^2.

Nous avons également trouvé quelques indications sur la méthode suivie dans les usines du Creusot. Le principe en est le même ; on chauffe au rouge le ferrochrome dans un courant d'oxygène, et CO^2 produit est recueilli dans des tubes à potasse tarés. L'augmentation de poids de ces tubes donne CO^2.

Nous avons donc eu recours à cette méthode pour le dosage du carbone total dans un ferrochrome riche en chrome, mais nous n'avons pas tardé à reconnaître que la combustion ainsi pratiquée était excessivement longue et que, même après dix heures de chauffage au rouge, en présence de l'oxygène, elle était incomplète. Nous avons, en effet, constaté qu'au bout de ce temps, il se dégageait encore CO^2.

Il était donc nécessaire de rendre la combustion beaucoup plus rapide. Nous avons essayé de favoriser la transformation du carbone en CO^2 en mélangeant le ferrochrome avec un oxydant énergique. Nous avons adopté dans ce but le bioxyde de plomb, qui nous a paru préférable à cause de son action et de la facilité avec laquelle on peut se le procurer à l'état pur. Comme absorbant de CO^2 produit, nous avons choisi le chlorure de baryum ammoniacal, qui permet de suivre le dégagement et de s'assurer de la totalité de l'absorption ; en effet, il est toujours possible de mettre un nombre de flacons absorbeurs tel qu'il ne se forme aucune trace de précipité dans le dernier pendant toute la durée de l'opération.

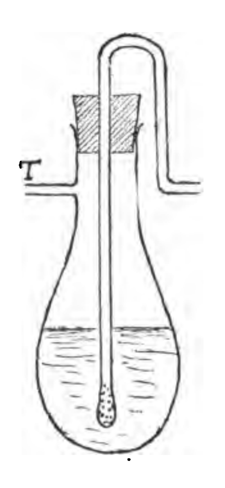
Réactifs. — *Bioxyde de plomb.* — Il doit être exempt de carbonates. Il est très utile d'essayer les produits vendus dans le commerce comme bioxydes purs et qui contiennent des quantités notables de carbonates. On peut, toutefois, utiliser ces bioxydes impurs en déterminant, par une expérience à blanc, CO^2 qu'ils contiennent et en tenant compte de cette quantité dans les essais ultérieurs.

...*ne.* — Pour plus de commodité, nous employons des ...ygène comprimé. Ce gaz contient toujours CO^2, qu'on ...un barbotage préalable dans une solution absor-

...*ure de baryum ammoniacal.* — Cette solution se ...geant des volumes égaux de chlorure de baryum ...d'ammoniaque à 22°. La solution est filtrée dans ...absorbeurs au moment de l'emploi.

...*il.* — Au sortir du tube, l'oxygène se rend dans deux ...s laveurs contenant une lessive de potasse ou de soude ...stiné à absorber CO^2 ; de là, il passe à travers une éprouvette contenant de la chaux sodée et au-dessus quelques fragments de chlorure de calcium fondu destiné à absorber les dernières traces de CO^2 et à dessécher le gaz ; enfin, le gaz traverse un laveur à SO^4H^2 destiné à achever la dessiccation.

L'oxygène, purifié et sec, pénètre dans le tube à combustion ; celui-ci est un tube en porcelaine, vernissé à l'intérieur, de 4 centim. de diamètre, et fermé aux deux extrémités par des bouchons en caoutchouc percés d'un trou pour l'entrée et la sortie de l'oxygène. Il est nécessaire que les bouchons en caoutchouc ne soient pas atteints par la chaleur ; à cet effet, la grille à gaz qui chauffe le tube est enfermée aux deux extrémités entre deux cartons d'amiante que traverse le tube, et celui-ci dépasse la grille de 15 centim. de chaque côté.



La matière à analyser est placée dans une nacelle en porcelaine, à l'intérieur du tube ; à la sortie du tube, les gaz de combustion traversent trois laveurs spéciaux, contenant du chlorure de baryum ammoniacal. Ces laveurs, qui nous ont donné entière satisfaction, ont été combinés de façon à recueillir facilement le précipité qu'ils renferment : ce sont des ampoules en verre, en forme de poire, d'une contenance de 100 cc. environ, portant un tube T (1), soudé latéralement à la partie supérieure ; ces ampoules sont fermées à la partie supérieure par un bouchon en caoutchouc, percé d'un trou dans lequel passe un tube en U dont l'une des branches est coudée à angle droit, pour se raccorder avec le tube d'arrivée des gaz ; l'autre branche est droite, plonge

(1) Constructeur M. Regnier, 23, rue Cujas.

jusqu'au fond de l'ampoule et se termine par une quantité de petits trous de façon à augmenter la surface de contact du gaz et du liquide absorbant. Trois de ces laveurs, placés à la suite du tube à combustion, suffisent à absorber tout l'acide carbonique dégagé ; le troisième sert simplement de témoin, et l'on doit n'y observer la formation d'aucune trace de précipité.

Mode opératoire. — On pèse 0gr.25 de ferrochrome, porphyrisé aussi finement que possible (la poudre doit donner sous le doigt la sensation de la farine) ; on les mélange soigneusement sur une feuille de papier glacé avec 1gr.5 d'oxyde puce de plomb ; le tout est introduit dans une nacelle de porcelaine aussi grande que possible, afin que le mélange y soit répandu sous une épaisseur très faible (les nacelles que nous employons ont une longueur de 9centim. et une largeur de 2centim.) ; on met la nacelle en place au milieu du tube en porcelaine ; on ferme celui-ci avec son bouchon, et, toutes les communications étant établies, on fait passer le courant d'oxygène ; on règle le courant au moyen d'un mano-détendeur (cet appareil accompagne toujours le tube d'oxygène), de façon qu'il passe environ deux bulles par seconde ; lorsque l'appareil est purgé de CO^2, on relie les flacons absorbeurs au tube de porcelaine, et l'on commence à chauffer, en élevant doucement la température jusqu'au rouge ; à ce moment, se produit un violent dégagement de vapeurs acides, dues à la combustion des impuretés (soufre, etc.) du ferrochrome ; aussitôt après, CO^2 commence à se dégager, et l'on observe dans les flacons absorbeurs la formation d'un précipité blanc de carbonate de baryte.

La combustion est complète au bout de 3 ou 4 heures ; mais, par mesure de précaution, il est bon de prolonger l'opération pendant une heure de plus.

Lorsqu'il ne se dégage plus de CO^2, on sépare les flacons absorbeurs du reste de l'appareil ; on cesse de chauffer, et l'on arrête le courant d'oxygène ; on fait passer sur un même filtre sans plis la totalité du précipité de carbonate de baryte contenu dans les flacons absorbeurs ; on lave les tubes et les vases avec de l'eau bouillie, chaude, sans s'inquiéter du précipité qui peut rester adhérent aux parois, puis on lave le précipité de la même façon, afin d'éliminer tout le chlorure de baryum en excès ; on place alors le filtre sur un bécher ; on rince les vases absorbeurs et les tubes avec HCl au quart, qui dissout les parcelles de carbonate de baryte adhérentes au verre, puis on verse ce même acide sur le filtre ; lorsque tout le carbonate de baryte est dissous, on lave les vases et le filtre à l'eau chaude ; on étend à

250cc. environ ; on ajoute 10cc. de SO^4H^2, et l'on fait bouillir. Tout le baryum se précipite à l'état de sulfate de baryte ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave à l'eau bouillante ; on sèche ; on calcine et l'on pèse.

$$SO^4Ba \times 0,05136 \times 100 = \text{Carbone total p. 100.}$$

Il est à remarquer que la totalité de CO^2 n'est pas précipitée par son passage à travers le chlorure de baryum ammoniacal ; en effet, une grande partie reste dissoute à l'état de carbamate d'ammoniaque. A la température ordinaire, la transformation du carbamate en carbonate n'a lieu complètement qu'au bout de 24 heures, dans un lieu chaud. Mais on peut hâter cette précipitation en plaçant les vases absorbeurs au-dessus d'un bain-marie à l'ébullition. Dans ces conditions, la transformation est totale en deux heures. Il faut bien se garder, comme le conseillent certains auteurs, de faire bouillir la solution pour en chasser l'ammoniaque et rassembler le précipité ; en procédant de cette façon, on provoquerait infailliblement le départ d'une certaine quantité de CO^2.

Dosage du fer. — Ce dosage, cependant très simple, nous a réservé quelques surprises. Au cours d'un contrôle de fabrication, nous avons été amenés à constater que tous nos dosages de fer étaient trop élevés. Nous employions cependant la méthode préconisée par tous les auteurs : fusion de 0gr.25 de ferrochrome avec 1gr.5 de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel, reprise par SO^4H^2, double précipitation des hydrates par un alcali suivie chaque fois d'une redissolution par HCl, réduction par le zinc et titrage au permanganate de potasse.

Nous n'avions apporté à cette méthode que deux légères modifications : 1° nous nous servions, pour précipiter l'hydrate de fer, de l'ammoniaque à la place de la potasse qui est généralement indiquée ; en effet, si l'on emploie la potasse, l'attaque du creuset introduit dans la solution des sels de nickel, et, par suite, on entraîne de l'hydrate de nickel jusqu'à la fin des opérations ; finalement, la présence du nickel gêne le titrage au permanganate de potasse. L'ammoniaque redissolvant l'hydrate de nickel, son emploi élimine cette cause d'erreur.

2° Nous effectuions les redissolutions à l'aide d'HCl, qui présente sur SO^4H^2 l'avantage de ne pas désagréger le papier et, par conséquent, de ne pas introduire de matières organiques dans la solution. On sait, d'ailleurs, que la présence de cet acide dans le titrage au permanganate de potasse n'introduit aucune cause d'erreur, si l'on a soin d'observer certaines précautions.

Ces deux points étudiés, pour expliquer comment un excès de permanganate de potasse pouvait se trouver réduit, nous nous sommes demandé si les matières hydrocarbonées du ferrochrome étaient entièrement oxydées par le peroxyde de sodium et si, dans l'hypothèse négative, elles n'étaient pas transformées, au moins en partie, en matières organiques précipitables par l'ammoniaque en même temps que l'hydrate de fer. Dans ce cas, ce seraient ces matières qui réduiraient une certaine quantité de permanganate et viendraient ainsi fausser le dosage du fer.

Pour nous en assurer, nous avons songé à éliminer les matières organiques susceptibles d'accompagner le précipité d'hydrate de fer, en calcinant celui-ci. A cet effet, nous avons attaqué dans un creuset de nickel 0gr.5 de ferrochrome porphyrisé à l'aide de 5gr. de peroxyde de sodium ; nous avons repris par SO^4H^2, précipité par l'ammoniaque, redissous le précipité à l'aide d'HCl et reprécipité par l'ammoniaque. A ce moment, au lieu de redissoudre ce dernier précipité par HCl, nous l'avons séché et calciné, afin de détruire toutes les matières organiques qu'il pouvait renfermer ; nous l'avons ensuite fondu avec le carbonate sodico-potassique et nous l'avons repris par HCl. La solution a été réduite par le zinc et titrée au permanganate de potasse.

Nous avons ainsi trouvé :

Fer. . . . . 28,94 p. 100

Un essai, conduit à la façon habituelle, sans calcination, a donné :

Fer. . . . . 32,69 p. 100

Un certain nombre d'essais analogues nous ont montré nettement l'influence des matières organiques.

Nous avons alors fait l'essai suivant : dosage du fer sur un même échantillon de ferrochrome avant et après une calcination d'environ une demi-heure, exécutée sur le métal lui-même. Les résultats ont été les suivants :

Fer avant calcination . . .	28,82 p. 100
Fer après calcination . . .	26.92 »

Cet écart considérable doit encore être attribué à la présence de matières organiques. Il est probable que ces matières se trouvent dans le ferrochrome à l'état de carbures plus ou moins complexes, qui sont ensuite décomposés et mis en solution par l'action des acides étendus.

Nous avons cherché jusqu'à quelle limite la calcination doit être poussée pour assurer le départ complet de ces matières. Pour cela, nous avons dosé le fer dans des échantillons de ferrochrome

calcinés pendant des temps de plus en plus longs ; nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

		Fer p. 100	
		I	II
Non calciné.		32,69	28,78
Calciné pendant	1 demi-heure . .	31,08	27,29
—	1 heure. . . .	30,55	26,31
—	2 heures . . .	28,94	24,68
—	3 heures . . .	28,94	24,67
—	4 heures . . .	28,94	24,67

Une calcination de 2 heures, ou 3 heures par excès de précaution, est nécessaire pour éliminer l'influence des matières organiques dans le dosage du fer des ferrochromes.

La présence des matières organiques pouvant augmenter le chiffre de fer de 3 à 4 p. 100, il est absolument indispensable, avant d'effectuer ce dosage, de calciner l'échantillon bien porphyrisé pendant 3 heures au rouge ; on fait ensuite l'attaque au peroxyde de sodium, et l'on continue d'après la méthode habituelle.

Dosage de l'acide sulfureux dans les matières alimentaires, et, en particulier, dans les gélatines,

Par M. L. Padé,

Expert-chimiste,

Directeur du laboratoire de la Bourse du Commerce

Le dosage de l'acide sulfureux dans les gélatines présente certaines difficultés. Ayant eu à en effectuer un grand nombre, j'ai dû étudier une méthode pratique, donnant des résultats exacts. Je me suis arrêté au mode opératoire suivant : on prend 20 gr. de gélatine sèche ou 100 gr. de gélatine en gelée. La gélatine sèche est mise à gonfler, pendant 12 heures, dans un ballon à fond rond, d'une capacité de 1 litre, avec 500 cc. d'eau bouillie ; on place le ballon sur un bain-marie ; le col du ballon est fermé par un bouchon percé de trois trous ; l'un de ces trous est traversé par un tube partant du fond du ballon et relié extérieurement avec un appareil continu, producteur d'acide carbonique, dont le débit est réglé par un robinet en verre ; un second trou porte une tube à dégagement relié à un tube de Will pouvant renfermer au moins 50 cc. de liquide ; le troisième trou est traversé par un tube à entonnoir à robinet, dont l'intérieur plonge dans le liquide du ballon ; on place dans le tube de Will 50 cc. d'une liqueur d'iodure de potassium iodée ainsi composée :

Iode sublimé	5 gr.
Iodure de potassium .	7 gr.5
Eau distillée	un litre

On fait d'abord passer dans le ballon à froid, pendant 10 minu tes, un courant assez rapide de gaz carbonique, afin de chasser tout l'air du ballon; on chauffe le bain-marie; la gélatine gonflée se dissout rapidement; la température intérieure du ballon ne doit pas dépasser 70°; pendant ce temps, le courant d'acide carbonique doit être très modéré (2 à 3 bulles à la seconde); lorsque la gélatine est dissoute, on fait arriver lentement, par le tube à entonnoir, 25 cc. d'une solution d'acide phosphorique sirupeux à 10 p. 100; on accélère le courant de gaz carbonique (4 à 5 bulles à la seconde); au bout d'une heure, tout l'acide sulfureux a été entraîné par le courant gazeux et transformé, par son passage dans la solution iodée, en acide sulfurique, qu'on dose par les méthodes ordinaires.

Ce procédé donne des résultats très exacts; je l'ai constaté en opérant sur des gélatines exemptes d'acide sulfureux, auxquelles j'avais ajouté un poids connu de méta-bisulfite de soude pur; j'ai toujours retrouvé le poids ajouté, et les erreurs n'ont jamais dépassé, en acide sulfureux, 0,2 p. 100 du poids de méta-bisulfite ajouté. On peut donc considérer le procédé comme très exact.

Afin de simplifier la méthode, j'ai essayé de doser l'excès d'iode dans une solution iodiqué titrée, ainsi qu'il est indiqué dans plusieurs méthodes officielles; les résultats que j'ai obtenus ont toujours été très mauvais.

J'ai constaté qu'en faisant passer un courant d'acide carbonique pendant une heure, temps nécessaire pour l'opération, dans une solution d'iode titrée, son titre diminue dans de notables proportions, par suite de l'entraînement de vapeurs d'iode par le courant gazeux; de plus, lorsqu'on opère sur des gélatines, celles-ci renfermant des substances volatiles autres que l'acide sulfureux, qui agissent sur la liqueur iodée, principalement des sulfures, le titrage de l'iode restant libre donne des résultats n'ayant aucune valeur au point de vue de la détermination de l'acide sulfureux libre ou combiné.

J'ai constaté que la méthode précédente, seule, qui consiste à doser l'acide sulfurique formé dans la solution iodo-iodurée donne des résultats constants et exacts.

Certaines gélatines renferment une quantité d'acide sulfureux telle que 50 cc. de la solution iodique est insuffisante : on peut

alors changer le tube de Will, en ayant soin d'arrêter le courant carbonique pendant qu'on opère la substitution, mais il est préférable de recommencer le dosage sur une quantité moindre de substance.

D'après les essais que j'ai effectués et qui ont porté sur plus de 100 échantillons, les quantités d'acide sulfureux ont varié de 0 à 7 gr. par kilogramme de gélatine sèche à la température ordinaire.

Je dois signaler que jamais je n'ai trouvé d'acide sulfureux libre dans les gélatines sèches, mais j'en ai trouvé dans des gelées de gélatines. Dans le cas de la présence d'acide sulfureux libre, l'opération comporte deux phases.

1° Sur un premier tube de Will, on opère le titrage de l'acide sulfurique formé dans la solution iodique par le passage du courant carbonique, pendant une heure, dans la solution chaude, avant l'addition d'acide phosphorique; ce courant gazeux entraîne tout l'acide sulfureux libre.

2° Sur un second tube de Will, on opère le dosage de l'acide sulfurique formé par l'acide sulfureux produit après l'introduction de la solution d'acide phosphorique, qui met en liberté l'acide sulfureux des sulfites.

Ce procédé de dosage de l'acide sulfureux, peut être appliqué à toutes les matières alimentaires, liquides ou solides.

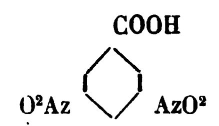
Sur une réaction colorée de l'alypine et de divers anesthésiques locaux,

Par M. le Dr P. Lemaire.

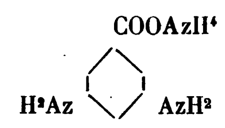
Lorsque, après avoir chauffé, en présence de SO^4H^2, un peu d'acide benzoïque jusqu'à formation de vapeurs blanches, on ajoute de l'azotate de potasse, on obtient un liquide incolore ; si, après refroidissement, on verse ce liquide dans un excès d'eau ammoniacale, il se forme, par addition d'une faible quantité de sulfhydrate d'ammoniaque, une coloration rouge-brun.

Dans une première phase de la réaction, SO^4H^2 produit de l'acide sulfobenzoïque aux dépens de l'acide benzoïque.

Sous l'action ultérieure du nitrate de potasse, il y a transformation en acide métadinitro-benzoïque



Dans une troisième phase, l'acide métadinitro-benzoïque est sursaturé par l'ammoniaque, et du méta-diamido-benzoate d'ammoniaque



se produit enfin sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque.

Nous avons pensé appliquer cette réaction (1) à l'étude des caractères analytiques des divers anesthésiques locaux, composés organiques parfois complexes de la série aromatique.

Nos recherches ont d'abord porté sur l'alypine, puis sur la novocaïne et la stovaïne (2). Le *modus operandi* a été le suivant : 2 cc. de SO^4H^2 pur ont été placés dans un tube à essai ; après addition de 0gr.05 de l'analgésique, le mélange a été chauffé jusqu'à émission nette de vapeurs blanches ; dans la solution encore chaude, nous avons versé, par petites portions et en agitant, 0g 40 d'azotate de potasse en fins cristaux ; après refroidissement, le liquide obtenu a été décanté avec précaution dans un verre à expérience contenant 25 cc. environ d'ammoniaque dilué au 1/2 ; dans le mélange alcalin, nous avons laissé tomber une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque.

A son contact, il s'est aussitôt manifesté une coloration rouge-brun assez intense avec l'alypine (chlorhydrate de benzoyl-tétra-méthyl-di-amino-pentanol).

Avec la stovaïne (chlorhydrate de benzoyl-di-méthyl-amino-pentanol), la réaction a été aussi nettement positive.

Avec la novocaïne (chlorhydrate de para amido benzoyl-di-éthyl-amino-éthanol), nous avons obtenu, avant addition de sulfhydrate d'ammoniaque, un mélange ammoniacal dont la coloration orangé-rougeâtre a masqué la réaction finale ; de plus, celle-ci s'est montré fugace.

(1) Cette réaction, mentionnée au *Journal officiel* du 19 juillet 1907, pour la recherche de l'acide benzoïque ajouté comme antiseptique dans les substances alimentaires, est aussi officiellement recommandée en Suisse et aux Etats-Unis.

(2) Pour d'autres caractères analytiques et différentiels de ces anesthésiques, voir : P. Lemaire : *Sur le chlorhydrate d'amyléine ou stovaïne* (*Gazette des sciences médicales de Bordeaux*, 1904, p. 612). — *Sur les caractères de l'alypine* (*Répertoire de pharmacie*, 1906, p. 385). — *Sur les caractères physico-chimiques d'un nouvel anesthésique local, la novocaïne* (*Répertoire de pharmacie*, 1906, p 433). — *Considérations sur l'association de quelques anesthésiques locaux avec le chlorure de zinc* (*Bulletin commercial*, 1906, p. 425). — *Titrage du sulfate de spartéine en ampoules* (*Répertoire de pharmacie*, 1908, p. 1).

En suivant la même technique, nous avons encore essayé la réaction sur d'autres composés antérieurement préconisés en thérapeutique comme anesthésiques locaux.

Avec la subcutine (paraphénol-sulfonate d'anesthésine ou éther éthylique de l'acide para-amido-benzoïque para-phénol-sulfoné), le mélange obtenu avant addition de sulfhydrate d'ammoniaque a pris une coloration orangé plus ou moins rougeâtre, et la réaction a offert très peu de netteté.

Avec le chlorhydrate de cocaïne (chlorhydrate de méthyl-benzoyl-ecgonine), le chlorhydrate de tropacocaïne (chlorhydrate de benzoyl-pseudo-tropéine), le chlorhydrate d'eucaïne α (chlorhydrate de méthyl-benzoyl-penta-méthyl-oxypipéridine-carbonique), le chlorhydrate d'eucaïne β (chlorhydrate de benzoyl-vinyl-diacétone-alkamine), la réaction a été nettement positive.

Par contre, en opérant dans des conditions identiques, la réaction a été négative avec la nirvanine (chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide di éthyl-glycocolle-para-amido-oxybenzoïque), avec le chlorhydrate d'holocaïne (chlorhydrate de para-di-éthyl-oxy-éthényl-diphényl-amidine) et avec l'orthoforme (hydrate de méta-amido-para-oxybenzoïque méthylé ou neu-orthoforme).

Ajoutons que la réaction n'est pas seulement différentielle dans son terme final : après les *premières* additions de nitrate de potasse, en effet, on obtient une coloration brun-rougeâtre avec l'orthoforme, rouge orangé avec le chlorhydrate d'holocaïne, avec la subcutine et avec la nirvanine, tandis que le mélange est orangé, jaune ou à peine coloré avec les chlorhydrates de tropacocaïne, d'α eucaïne, de β eucaïne, de cocaïne, avec l'alypine et avec la stovaïne.

De plus, lors de la saturation par l'ammoniaque (toujours pratiquée autant que possible dans les mêmes conditions), la solution obtenue est incolore ou peu colorée avec la nirvanine, la stovaïne, le chlorhydrate de cocaïne, l alypine, les chlorhydrates d'α eucaïne, de β eucaïne, de tropacocaïne ; elle est plus ou moins orangé ou rouge-orangé avec le chlorhydrate d'holocaïne, la novocaïne, l'orthoforme, la subcutine.

En résumé, l'application à divers anesthésiques locaux de la réaction au méta-di amido-benzoate d'ammoniaque ne constitue pas seulement, en suivant un même *modus operandi*, une réaction inédite pour certains d'entre eux ; négative avec d'autres, elle est aussi différentielle dans plusieurs de ses phases, pour les uns et les autres.

Falsification de la poudre de piment (poivre rouge),

Par M. P Grandmont,

Directeur du Laboratoire municipal d'Alger.

En Algérie, une grande partie de la population indigène consomme, comme condiment, de la poudre de piment doux (poivron rouge doux), lequel est fourni par le *Capsicum annuum* et quelques-unes de ses variétés, de la famille des Solanées.

La culture des diverses espèces de poivrons occupe un grand nombre d'agriculteurs dans certaines provinces d'Espagne.

Les essais faits en Algérie, dans les environs de Ténès et d'Orléansville, avaient donné de bons résultats ; mais la vente en devint difficile

Dans les principales villes du bassin méditerranéen, le chiffre des exportations de poudre de piment doux serait très élevé. Aussi, sachant que cette poudre de piment ou poivron doux est employée principalement à colorer les sauces chez les familles arabes, juives, italiennes ou maltaises, plusieurs industriels ont-ils songé, une année où ce produit était rare, à lui substituer différents produits fabriqués de toutes pièces, sous des noms d'emprunt qui ont été déposés. Nous pouvons citer notamment le *Pimient na* et le *Piment neuf*.

Cette nouvelle industrie a porté à l'agriculture un tort considérable, étant donnée la quantité énorme de piment exporté.

D'autre part, en dehors de ce que le consommateur est trompé sur la qualité de la marchandise vendue, cette substitution n'est pas sans inconvénient lorsqu'on emploie la poudre de piment naturelle comme agent conservateur dans la fabrication de certaines charcuteries, telles que la *soubressade* (1) d'Algérie, par exemple ; en effet, la poudre artificielle qui renferme, comme on le verra plus loin, une assez grande quantité d'amidon, favorise le développement de bactéries qui peuvent, surtout pendant la saison chaude, occasionner des accidents graves.

Si cette substitution continuait à se développer, elle arrêterait ou restreindrait considérablement la culture des divers *Capsicum*, tant en Algérie que dans les diverses régions où un grand nombre de colons escomptent le prix de vente rémunérateur de ce produit (de 120 à 200 francs le quintal).

(1) Sorte de saucisson qui est additionné d'une assez grande quantité de piment rouge.

Voici les résultats comparatifs des analyses auxquelles a été soumis ce nouveau produit et qui prouvent d'une façon positive

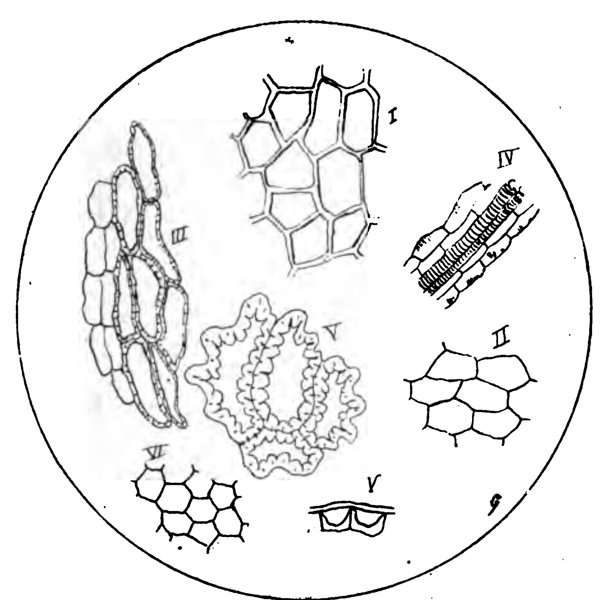


Fig. 1. — Poudre de piment naturel décolorée.

la falsification et même la substitution totale d'un produit artificiel à un produit agricole naturel.

1° *Examen organoleptique.*

Piment d'origine certaine (pulvérisé au laboratoire)	Piment falsifié
Couleur rouge ocre.	Couleur rouge vif.
Aspect sec.	Aspect gras.
Odeur légèrement âcre.	Odeur fade.
Saveur légèrement âcre.	Saveur farineuse.
Ne tache presque pas le papier après trois jours.	Tache fortement le papier en rouge.

2° *Examen microscopique.*

Piment d'origine certaine (fig. 1 et 2)	Piment falsifié (fig. 3 et 4)
I. Cellules de l'épicarpe du piment.	I. Cellules de l'épicarpe du blé.
II. Cellules du mesocarpe.	II. Cellules à tubes et cellules transversales.
III. Cellules de l'endocarpe.	III. Cellules de l'assise protéique.
IV. Faisceau libéro-ligneux.	IV. Amas de grains d'aleurone.
V. Cellules cérébroïdes (vues de face et de profil).	V. Cellules de l'albumen.
VI. Cellules de l'albumen.	VI. Amidon du blé.
Pas de grains d'amidon.	VII. Poils du blé.

Cet examen a porté sur des échantillons dégraissés et décolorés par l'éther de pétrole. Si le même examen était fait sans l'intervention de l'éther de pétrole, on trouverait divers éléments colorés en rouge (fig. 2) et des globules gras (fig. 4).

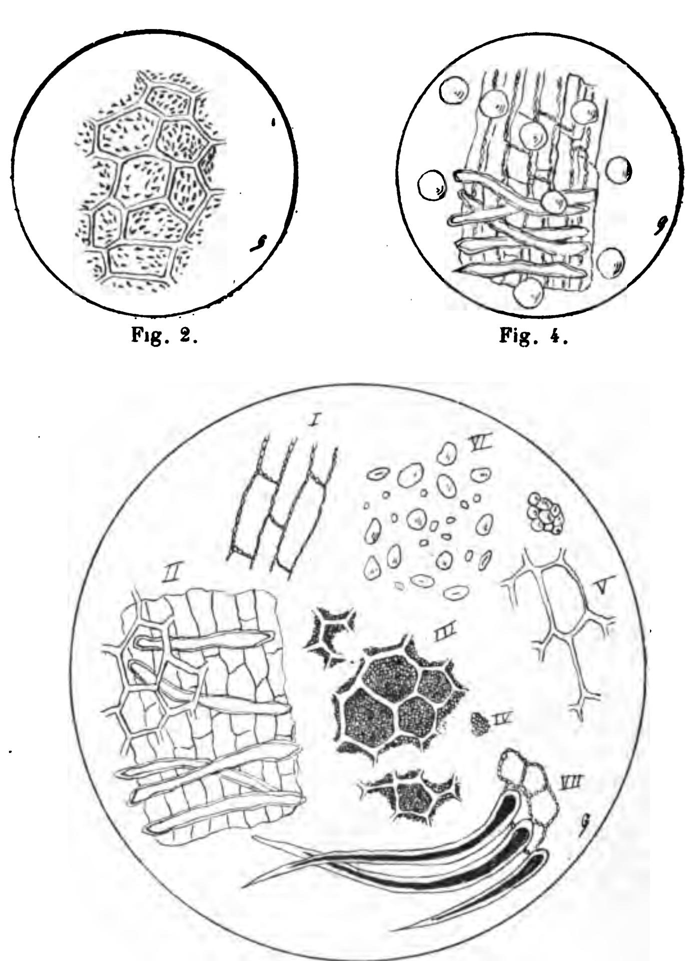


Fig. 2. Fig. 4.

Fig 3. — Poudre de piment artificielle décolorée.

L'examen de la matière colorante du piment artificiel montre la présence d'un dérivé sulfoconjugué du naphtol sur les diazoxylènes, le *Rouge A*, faisant partie des colorants de la houille tolérés.

Il faut conclure que les produits qui sont vendus sous le nom de *Pimientina* ou de *Piment neuf* contiennent très peu de piment

naturel, une *forte proportion de son de blé très fin* et une certaine quantité d'huile permettant d'incorporer d'une façon uniforme une matière colorante artificielle

C'est donc une véritable falsification d'un produit agricole naturel, cas prévu par la loi du 1er août 1905.

Ce produit falsifié se trouvant dans toutes les localités de l'Algérie, voici, en dehors de l'examen micrographique, un procédé simple, à la portée de tous, pour reconnaître les faux piments : agiter un peu de piment suspect avec de la benzine ; laisser reposer ; décanter le liquide surnageant ; ajouter à ce liquide un volume égal de SO^4H^2 ; dans les deux cas, la coloration rouge devient violette, bleue, verte, etc... ; après une demi-minute d'agitation, verser avec précaution environ 10 volumes d'eau ordinaire, et agiter ; dans le cas de piment naturel, le liquide prend une *coloration jaunâtre* (la couleur primitive est détruite) ; dans le cas de piment artificiel ou d'un mélange, le liquide *redevient rose* (la couleur primitive rouge reparaît).

Recherches sur l'acide tartrique libre naturel et sur l'acide tartrique ajouté dans les vins naturels,

Par MM. Astruc et J. Mahoux,
de la Station œnologique du Gard.

L'arrêté ministériel du 18 janvier 1907 est muet à propos du dosage de l'acide tartrique libre. Il prescrit deux méthodes analogues pour doser l'acide tartrique total et la potasse totale ; par suite, beaucoup de chimistes apprécient aujourd hui l'acide tartrique libre d'après les chiffres obtenus dans ces deux dosages.

En procédant ainsi, on admet que toute la potasse d'un vin est combinée à l'acide tartrique. Or, le vin renferme d'autres acides que l'acide tartrique et d'autres bases que la potasse.

Le résultat qu'on obtient ainsi est donc trop faible.

L'inconvénient de cette manière de procéder est, à notre avis, de ne pas mettre en évidence l'acide tartrique libre qui existe fréquemment dans les vins naturels, notamment dans les vins de plaine à grands rendements. Beaucoup de ces vins, en certaines années (1), donnent, par ce moyen, un résultat nul ou insignifiant pour l'acide tartrique libre, et ainsi s'accrédite dans l'esprit de bien des chimistes cette idée fausse que l'acide tartrique libre n'existe pas dans les vins naturels de raisins mûrs.

(1) Notamment 1907.

Quant à l'acide tartrique ajouté, l'arrêté ministériel n'en parle pas, et il est curieux de constater combien d'auteurs en font autant. La raison en est fort simple : c'est que cet acide est très difficile à mettre en évidence lorsqu'il ne persiste pas en nature dans le vin.

Deux cas sont ici à distinguer :

1° Si l'on met l'acide tartrique au contact du raisin durant la vinification, il y a immédiatement double échange avec divers sels de potasse, etc., et cet acide s'insolubilise à peu près entièrement à l'état de bitartrate. Nous avons pu nous convaincre, par l'expérience directe, qu'il faut souvent dépasser 100 gr. par hectolitre de vin pour qu'on puisse retrouver dans le vin de l'acide tartrique libre.

2° Lorsqu'on ajoute l'acide tartrique au vin fait, les mêmes phénomènes se produisent, mais le marc n'est plus là pour remplacer les sels aptes à l'échange au fur et à mesure de leur disparition, de sorte que la limite est vite atteinte à partir de laquelle l'acide s'accumule dans le liquide. Dès ce moment, il devient aussi révélable que l'acide tartrique libre naturel des vins, mais on ne peut évidemment l'en distinguer, et, lorsque l'opération est effectuée sur un petit vin ou un vin mouillé, sans réserves de potasse ou déjà riche en acide tartrique libre, celui qu'on peut y ajouter ne se différencie pas du premier ; on comprend que le chimiste doit alors plutôt s'en rapporter aux caractères généraux du mouillage pour indiquer qu'il a pu être ajouté dans le but de voiler cette fraude.

En dehors du cas où le mouillage est manifeste — et à moins, bien entendu, d'une addition massive rendant le vin à peu près imbuvable—, aucun chimiste ne peut affirmer que des quantités de 50 à 150 gr. d'acide tartrique libre par hectolitre ont été ajoutées et ne sont assurément pas naturelles dans un vin normal de consommation courante. A ce point de vue, la détermination d'une addition d'acide tartrique par le chimiste seul nous paraît impossible.

* *
*

En étudiant récemment la composition de certains vins naturels du Languedoc et de la Basse-Provence, nous avons relevé des anomalies, et il nous a paru intéressant de comparer les méthodes que prescrit l'arrêté à d'autres méthodes déjà indiquées.

Cette étude, toute pratique, a été effectuée sur trois vins obtenus de raisins vinifiés par nous, au laboratoire, dans des condi-

tions parfaitement connues ; voici, d'ailleurs, les principales caractéristiques de ces trois vins :

TABLEAU I

	N° 1 Vin d'aramon sur espalier cueillis à Uzès le 9 octobre 1907 cuvés 8 jours	N° 2 Vin à dominante d'aramons, carignans (coupage l'un peu des deux autres avec un 3e obtenu également au laboratoire)	N° 3 Vin de Jaquez très mûrs cueillis à St-Gilles le 22 octobre 1907, cuvés 7 jours
Alcool en volume, p. 100.	7°,5	9°,1	13°,45
Extrait sec à 100° par litre...	20gr.25	19gr.97	39gr.50
Acidité sulfurique totale — ...	6gr.03	4gr.8	6gr.85
Acidité volatile — ..	0gr.25	•	0gr.54
Sulfate de potasse — ...	0gr.15	non plâtré	1gr.24
Acide phosphorique en P^2O^5) — ...	0gr.098	»	0gr.14
Chaux en CaO) — ...	0gr 187	»	0gr.185
Glycérine — ...	4gr.845	»	•
Chlorure de sodium — ...	0gr.060	»	0gr.187
Acide citrique — ...	Abondant	»	notable
Acide tartrique libre — ...	trèsabond.	»	douteux
Alcalinité des cendres (en bitartrate) — ...	5gr.025	»	7gr 94
Somme alcool-acide — ...	13,53	13,9	20,26
Rapport alcool : extrait — ...	3,00	3,6	2,93
Rapport cendres : extrait — ...	0,105	»	0,10

Ces vins furent choisis à dessein, leurs écarts de composition nous paraissant suffisants. S'il y a un vin où l'on ait chance de rencontrer de l'acide tartrique naturel, c'est évidemment le premier, et, s'il y en a un où l'on ait chance d'avoir un excès de potasse naturelle, c'est bien le troisième. Effectivement, ces vins nous fournirent, quelques jours après leur fabrication, les résultats suivants (voir tableau II page suivante) :

Remarquons, pour l'instant, le désaccord des deux méthodes d'appréciation de l'acide tartrique libre, l'excès étant bien en faveur de l'ancienne manière de voir, ainsi que nous l'avions prévu. Ces vins furent laissés au frais, à leur dépouillement naturel et normal, pendant 2 mois environ ; ils n'ont servi aux expériences que postérieurement.

I. Acide tartrique. — 1° Nous avons traité, tout d'abord, ces vins par la méthode officielle de dosage de l'acide tartrique total, en opérant sur les vins tels quels et sur les vins additionnés de

TABLEAU II

		N° 1	N° 3
Bitartrate de potasse (concentration et cristallisation)	par litre....	4gr.28	»
Bitartrate de potasse obtenue de même avec KBr	—	7gr.15	»
Différence exprimée en acide tartrique libre	—	2gr.30	»
Bitartrate correspondant à la potasse totale officielle	—	4gr 98	8gr.10
Bitartrate correspondant à l'acide tartrique total officiel	—	6gr.97	4gr.25
Différence exprimée en acide tartrique	—	1gr.59	»
Bitartrate correspondant à l'alcalinité des cendres	—	5gr.025	7gr.94
Potasse (K^2O correspondant à l'alcalinité des cendres	—	3gr.42	5gr.40
Potasse (K^2O) correspondant au dosage officiel	—	1gr.24	2gr.025
Potasse (K^2O) dosée au platine (2 essais concordants)	—	1gr.020	1gr.80

quantités fixes et connues d'acide tartrique pur (1) ayant entre elles un rapport simple. Ces additions étaient naturellement faites sur les prises d'essai au moment même de les mettre en œuvre, de façon qu'aucune précipitation anticipée ne puisse venir troubler les résultats ; nous avons fait une série sans addition de bromure de potassium, afin de nous rendre compte de l'action exercée par ce corps.

Des chiffres obtenus nous avons pu conclure que, dans aucun cas, même pour un vin naturel aussi courant que le n° 2, la méthode officielle n'est entièrement satisfaisante. Elle donne un déficit considérable sur les vins verts et les plus intéressants à notre point de vue ; ce déficit est moins important pour les vins plus corsés. Cette méthode étant très inconstante dans ses résultats et fournissant souvent des chiffres trop peu voisins pour des essais effectués en double sur le même vin, on ne saurait accorder, dans des analyses officielles ou dans des recherches scientifiques, un crédit sérieux à cette façon de doser l'acide tartrique total d'un vin, du moment qu'on ne peut retrouver, par son moyen, les quantités — ou une fraction constante des quantités — d'acide tartrique qu'on a ajoutées intentionnellement à

(1) Variant de 0gr.375 à 2gr.025 par litre.

un vin naturel donné. Nos constatations nous portent à penser que les chiffres obtenus sont plutôt au-dessous de la vérité.

2° La méthode par évaporation et cristallisation, après addition de bromure de potassium (technique connue de Pasteur-Reboul), nous a montré que, dans la plupart des cas, on peut aussi retrouver la quantité d'acide tartrique libre ajoutée à un vin naturel donné, cela à un dixième près, s'il n'y a pas disproportion trop considérable entre cette quantité et la dose de bromure utilisée; la dose de 1 gr. par essai de 50 cc (ou 20 gr. par litre) paraît convenir aux cas extrêmes (excès d'acide tartrique), et par conséquent à la plupart des vins courants.

Les résultats obtenus ont tendance au déficit dans les vins petits et moyens, et tendance à la surcharge dans les vins corsés; les écarts n'ont jamais dépassé le cinquième des quantités totales à retrouver dans les cas extrêmes et se réduisent à 6 p. 100 de ces quantités pour les cas ordinaires.

Les essais en double ne s'écartent jamais entre eux de plus de 10 p. 100. Aussi cette méthode paraît convenir pour donner avec une approximation convenable l'acide tartrique total des vins. L'acide tartrique libre ajouté se précipite à peu près intégralement de cette façon et vient majorer d'autant le bitartrate obtenu dans l'essai témoin sans bromure de potassium; on peut donc accorder toute confiance à la méthode pour rechercher et apprécier, par différence, l'acide contenu à l'état libre dans tous les vins qui s'éloignent du cas du vin n° 3.

Les essais concernant le vin ordinaire moyen, n° 2, sont rigoureusement d'accord avec ces conclusions.

Remarque. — Toutes les considérations précédentes ont été établies sur des différences (quantités variables, mais connues, d'acide tartrique ajoutées aux prises d'essai). Pour l'appréciation nette des chiffres bruts, il faudrait avoir une connaissance rigoureusement exacte de la quantité d'acide tartrique total de nos vins. Nous avons essayé d'établir ce point de repère, en appliquant au vin les diverses méthodes de dosage de l'acide tartrique avec les modifications de technique appropriées à ce cas particulier. De tous les procédés étudiés, ce serait celui de Carles à l'acétate de chaux, si courant dans l'industrie tartrière, qui nous donnerait le plus de concordance avec les doses d'acide tartrique réellement ajoutées au vin, mais les résultats sont encore irréguliers, inconstants, souvent majorés par des sels de chaux d'autres acides organiques, et nous avons dû abandonner pour le moment cette partie de la recherche. Mais il y a lieu de penser que, même au cas où la valeur absolue des chiffres

obtenus dans les deux essais que nous préconisons (par évaporation avec et sans bromure de potassium) ne serait pas rigoureusement exacte, ces essais parallèles seront affectés des mêmes causes d'erreur pour le même vin ; par conséquent, leur différence, qui seule ici nous intéresse, pourra toujours nous renseigner plus exactement que les procédés officiels quant à l'acide tartrique réellement libre d'un vin donné, d'après les constatations précédentes et celles qui vont suivre à propos de la potasse totale.

II. Potasse. — Nous avons effectué sur les mêmes vins, en suivant la même technique, des essais semblables se rapportant au dosage de la potasse totale, en ajoutant aux prises d'essai de la potasse au lieu d'acide tartrique.

1° La méthode officielle permet de retrouver en général la plus grande partie de la potasse ajoutée à un vin avec quelques écarts notables en plus ou en moins. Cependant les chiffres tendent plutôt au déficit, et cela d'autant plus que les doses ajoutées sont plus fortes. La constance dans les essais en double est généralement bonne.

2° La méthode par évaporation a été pratiquée en substituant au bromure de potassium le tartrate acide de soude dans les proportions indiquées par M. Magnier de la Source. Nous avons constaté qu'on peut ainsi retrouver assez approximativement la quantité de potasse ajoutée à un vin en proportionnant la dose de réactif à celle de la potasse à précipiter. Les résultats sont du même ordre que ceux de la méthode officielle, meilleurs même si l'on tient compte des différences de dosage à dosage, mais toujours avec une légère tendance au déficit.

La concordance des essais en double est également meilleure.

En somme, les chiffres obtenus pour la potasse sont au moins aussi satisfaisants en procédant par évaporation qu'en procédant par la méthode officielle. Ils sont même plus constants et le procédé est moins dispendieux.

3° En effectuant le dosage au moyen du platine, nous avons pu constater que les deux méthodes étudiées ci-dessus (officielle et par évaporation) ont fourni des chiffres bruts fortement majorés par rapport à la quantité réelle de potasse contenue dans les essais. Il semble qu'il y ait là une précipitation d'un sel acide parasite, cause de la surcharge malgré les lavages (1).

(1) Bimalate peut être, puisque des travaux récents ont démontré que l'acide malique est plus fréquent et plus abondant qu'on ne croyait dans les vins naturels, le bisulfate ne pouvant pas être mis en cause, car les majorations affectent tout aussi bien les résultats fournis par le n° 1, excessivement pauvre en sulfates.

Nous avons constamment retrouvé cette surcharge pour tous les vins dans lesquels nous avons dosé la potasse totale au platine et au procédé officiel.

Or, c'est ce chiffre erroné qu'on déduit du dosage de l'acide tartrique total pour évaluer l'acide tartrique libre, et nous avons déjà remarqué que ce dernier dosage avait, d'après nos essais, bien des chances pour être au-dessous de la vérité. On ne peut évidemment obtenir ainsi que des différences trop faibles et laisser indosé, bien souvent, tout ou partie de l'acide tartrique libre du vin essayé. En conséquence, il nous paraîtrait utile de recourir à un procédé plus exact de dosage de la potasse totale, mais nous croyons, après de très nombreuses analyses de vins, que ce dosage de la potasse totale n'est même pas nécessaire, et qu'il y a imprudence ou naïveté à supposer, comme le font actuellement bien des chimistes officiels, que seul l'excès de bitartrate d'un dosage sur l'autre est dû à l'acide tartrique libre des vins.

Nous connaissons beaucoup de vins du midi de la récolte 1907 dans lesquels le dosage de l'acide tartrique par la méthode officielle donne un résultat anormal et inférieur à celui de la potasse totale effectué de même. Pourtant l'acide tartrique libre y existe, s'y révèle à la dégustation et par la méthode dont nous venons de signaler l'exactitude : il ne nous échappe dans ces dosages que grâce aux erreurs de sens inverse que comportent les dosages prescrits par l'arrêté ministériel.

A notre avis, l'équilibre chimique est trop complexe, les acides du milieu vin sont trop nombreux, leur chaleur de neutralisation est trop inégale (1) pour que nous puissions attribuer ainsi toute la potasse aux combinaisons tartriques, même dans les vins non plâtrés. L'acide tartrique y est toujours concurrencé auprès de cette base par un peu d'acide sulfurique naturel, et par d'autres acides minéraux et organiques, ainsi que le prouvent nos essais sans aucune addition, dès que la dose de potasse y atteint un certain chiffre. Il faut simplement laisser le dosage de la potasse de côté dans l'évaluation de l'acide tartrique libre, naturel ou ajouté, des vins, et s'en rapporter à l'excès de bitartrate qu'on obtient par cristallisation en présence du bromure de potassium, puisque nos essais ont démontré qu'on retrouve ainsi aisément l'acide tartrique intentionnellement ajouté à des vins très différents.

Conclusions. — Les méthodes officielles de dosage de l'acide

(1) On sait que ces chaleurs ne sont pas, en général, égales pour les deux ou trois carboxyles d'un même acide organique.

tartrique total et de la potasse totale dans les vins fournissent des chiffres bruts entachés d'assez grosses erreurs en sens inverse.

Les méthodes par évaporation de Pasteur, Reboul, Magnier de la Source, etc... leur sont supérieures, surtout en ce qui concerne le dosage de l'acide tartrique total.

En conséquence, il y a lieu d'abandonner les premières pour juger de la richesse des vins en acide tartrique libre, naturel ou ajouté, et d'apprécier plutôt cette richesse d'après les secondes.

Il nous paraît plus scientifique encore et surtout plus conforme à la vérité de laisser de côté le dosage de la potasse dans cette recherche et d'évaluer l'acide tartrique libre des vins d'après l'excès de bitartrate obtenu dans un dosage par évaporation en présence du bromure de potassium. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont plus conformes à l'allure générale de composition des vins naturels examinés ; beaucoup de vins courants, provenant de cueillettes normales, accusent ainsi plus souvent de l'acide tartrique libre que par les procédés officiels, ou en accusent des quantités supérieures. Nos résultats mettent fin à cette légende que les vins naturels de raisins mûrs sont toujours exempts d'acide tartrique ; en réalité, la potasse et les bases du sol saturent plus ou moins cet acide comme les autres dans le raisin, pendant la maturation de ce fruit, sans qu'on puisse assigner *a priori* aucune limite à cette saturation.

Il est impossible de distinguer l'acide tartrique libre naturel de l'acide tartrique ajouté intentionnellement, au-dessous des limites qui laissent un vin buvable et n'affectent pas l'allure générale de l'analyse. Il y a donc lieu, pour les experts, d'observer la plus grande circonspection chaque fois que les autres éléments de l'analyse chimique les incitent à conclure à une addition artificielle de cet acide.

Addenda. — Nous avons étudié, au cours de ce travail, les méthodes qui consistent à employer la potasse pure à la place du bromure de potassium, pour ne pas introduire de nouvel acide dans le vin. Comme beaucoup d'auteurs, nous avons, à cet effet, saturé des proportions variables de l'acidité totale de chaque essai, avant d'effectuer la précipitation ou la concentration, et nous avons pu constater combien il est difficile d'empêcher qu'une partie de l'acide tartrique à doser devienne tartrate neutre, tout en maintenant dans le liquide l'excès de potasse nécessaire à la précipitation totale de l'acide tartrique. Nous en avons conclu qu'il était préférable de renoncer à la potasse libre

et d'introduire cette base sous forme combinée, de peur d'aller trop loin dans la saturation de l'acide libre.

Mais nous ferons remarquer que beaucoup de dosages de cet acide tartrique libre dans les raisins et les moûts, dosages auxquels se rapportent encore volontiers les œnologues, ont été effectués à l'aide de cette saturation partielle du liquide, ou des résidus du dosage du bitartrate dans le même liquide. Il se peut donc que beaucoup de ces dosages aient été entachés d'erreurs en moins, que de l'acide tartrique leur ait échappé, et ainsi s'expliquerait l'opinion si répandue à tort aujourd'hui que l'acide tartrique des raisins est toujours combiné en totalité à la potasse amenée du sol dans les fruits murs.

Dosage de l'acidité des vins,

Par G. Favrel.

On sait que les diverses règles relatives au mouillage des vins sont basées sur la connaissance du degré alcoolique et de l'acidité.

Or, si l'on consulte les méthodes officielles, on constate qu'un mode uniforme de détermination du degré alcoolique est indiqué, mais il n'en est pas de même relativement à l'acidité, pour laquelle on indique trois procédés. Le premier, consiste à se servir d'une solution étendue de soude, en prenant comme indicateur la phtaléine du phénol.

Le deuxième consiste également à utiliser une liqueur de soude, mais en se servant comme indicateur du papier rouge de tournesol.

Dans le troisième enfin, la neutralisation est opérée au moyen d'une solution de chaux et est reconnue terminée lorsqu'on voit apparaître dans le liquide un précipité floconneux grisâtre.

Ces trois méthodes ayant été officiellement adoptées, il semble qu'elles sont considérées comme devant conduire toutes les trois à une détermination correcte de l'acidité d'un vin ; il est cependant loin d'en être ainsi.

M. Magnier de la Source (1) a déjà montré que ces trois méthodes conduisent à des résultats notablement différents, et j'ai pu constater l'exactitude de ses assertions. Entre l'acidité d'un vin déterminée en se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur et celle obtenue en se servant de papier rouge de tour-

(1) Magnier de la Source, *Analyse des vins*, pp. 69 et 70.

nesol, il existe un écart que M. Magnier de la Source indique comme étant de 0gr 30 pour l'exemple qu'il cite. J'ai moi-même trouvé, pour certains vins, un écart encore plus considérable et dépassant notablement 0gr.40 par litre. En se servant d'eau de chaux comme liqueur titrante, on obtient sensiblement les mêmes résultats qu'avec le deuxième procédé. Malgré ces différences, chacune de ces trois méthodes a encore ses partisans, car on voit, à chaque instant, dans les publications scientifiques, que tel auteur, dans son travail, a fait usage de l'une d'elles à l'exclusion des deux autres (1).

D'autres fois, les chimistes font usage de procédés de dosage de l'acidité présentant avec la méthode à la phtaléine du phénol des différences du même ordre (2).

On voit immédiatement les conséquences de ces façons de procéder lorsqu'il s'agit de vins qui ont une somme alcool-acide voisine de la limite. Le chimiste qui emploie le procédé à la phénolphtaléine peut arriver à conclure qu'un vin n'est pas mouillé, alors que celui qui fait usage des autres méthodes est tout aussi fondé à le regarder comme suspect de mouillage, et cela en appliquant l'une ou l'autre des règles relatives au mouillage de MM. A. Gautier, Halphen, Blarez, puisque toutes nécessitent la connaissance de l'acidité.

Différents auteurs disent, il est vrai, que, dans le cas de mouillage, la faible quantité de crème de tartre et de cendres doit corroborer les indications fournies par la détermination de l'acidité et de l'alcool. Comme la quantité de crème de tartre contenue dans un vin varie notablement avec une foule de circonstances, la connaissance de la dose de ce corps ne peut, le plus souvent, ni infirmer ni confirmer les conclusions primitives.

Ce n'est que dans le cas de mouillage grossier que l'emploi simultané des diverses méthodes de dosage de l'acidité conduira les experts à une même conclusion. Toutefois, le désaccord sur l'importance de ce mouillage persistera.

La conclusion de tout ce qui précède est la nécessité de l'uniformisation des méthodes de dosage de l'acidité des vins Tant que les chimistes seront libres d'employer celle qui leur convient le mieux, il existera des divergences regrettables dans les résultats de leurs analyses.

(1) Cari-Mantrand (*Bulletin de la Société chimique*, t. 35, p. 174) emploie comme indicateur le tournesol si le vin est blanc et la couleur du vin s'il est rouge.

(2) Runyan (*Journal americ. chem. Soc.* 1901, 23, 402, 405) emploie un mélange de coralline et de vert malachite.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'hélium dans les minerais contenant de l'urane. — M. BORDAS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 avril 1908). — Pour rechercher l'hélium dans les minerais contenant de l'urane, M Bordas utilise un appareil qu'il a imaginé en collaboration avec M. d'Arsonval et qui est destiné à faire le vide à l'aide de l'air liquide; un dispositif spécial, ajouté à cet appareil, permet de l'appliquer à la recherche de l'hélium ; parmi les pièces constituant ce dispositif, se trouve un matras à charbon, destiné à absorber les gaz autres que l'hélium, et un tube de quartz dans lequel on place la substance traitée pour en extraire les gaz qu'elle renferme.

Lorsque le minerai est riche en urane, comme dans la *brœggérite*, la *liebigite* et l'*æschynite*, il suffit de prendre 1 à 2 milligr. de matière finement broyée.

Pour faire la recherche de l'hélium, il faut éviter toute trace de gaz résiduel après chaque opération ; tous les minerais uranifères ne perdant leur hélium qu'à une température supérieure à 250°, on peut se débarrasser facilement de l'humidité et des gaz étrangers en maintenant le minerai broyé à une température voisine de 200°.

La poudre est alors introduite dans le tube de quartz ; on fait le vide absolu ; on chauffe vers 400°, et l'on constate le dégagement de l'hélium, mêlé d'un peu d'hydrogène et d'oxygène. L'oxygène est rapidement absorbé par le charbon, et l'hydrogène disparaît à son tour au bout de quelques instants. Dans ces conditions, M. Bordas a constaté que la raie de l'hélium située dans le rouge n'est pas à $\lambda = 667.8$, mais à $\lambda = 669.1$. Cette raie est à peine visible lorsque l'hélium est mélangé d'hydrogène. Plus à gauche, on rencontre une deuxième raie très peu intense, qui a pour longueur d'onde $\lambda = 708.2$. Cette raie est surtout nette dans l'hélium provenant de certains minerais (*samarskite, johannite, liébigite, brœggerite, æschynite, pechblende*).

A plusieurs reprises, M Bordas a examiné des résidus de pechblende très radio-actifs, conservés depuis plusieurs années dans des flacons bouchés ; ces résidus ne contenaient pas d'hélium, et M. Bordas n'a pu y déceler la présence de l'uranium.

L'hélium est abondant et semble combiné à l'urane dans la *samarskite*, la *nœgite*, l'*euxénite*, l'*yhrotantalite* et l'*annerœdite*. Il l'est moins dans la *vœhlérite*, le *pyrochlore*, la *polycrase*, la *trœgerite*, la *xinotine*, la *gummite*, la *thorite-orangite*, la *niobite-columbite*.

Les minéraux dans lesquels les sels d'urane sont nettement définis ou cristallisés ne dégagent pas d'hélium ; tel est le cas de la *tobernite*, de l'*autunite* et la *carnotite*.

M. Bordas a caractérisé l'hélium par sa raie λ = 587.8 dans un échantillon de ***bismuth natif*** de Saxe, tandis qu'un autre échantillon de ***bismuth avec smaltine*** de Cornouailles n a rien donné.

Dosage de l'amidon dans les produits de charcuterie. — PERRIER et FOUCHET (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juin 1808). — Le procédé de MM. Perrier et Fouchet, qui permet de doser simultanément l'amidon sur une vingtaine d'échantillons, consiste à hydrolyser l'amidon à l'autoclave à 100-120° en liqueur chlorhydrique.

Ils s'abstiennent de dégraisser les produits analysés, car ils ont constaté que les matières grasses n'influencent pas l'hydrolyse.

Ils ont également observé que l'hydrolyse est ordinairement terminée au bout de 30 minutes en liqueur chlorhydrique à 3 p. 100, ou au bout de 40 minutes en liqueur chlorhydrique à 1 p. 100, mais, afin d'opérer avec toute certitude, ils préfèrent chauffer pendant 40 minutes et employer la liqueur chlorhydrique à 3 p. 100.

Voici le mode opératoire qu'ils ont adopté : on prend 5gr. de charcuterie finement divisée (si la teneur en amidon est inférieure à 2 p. 100, on en prend 10 gr.), qu'on introduit dans un ballon de 250cc. avec 100cc. d'eau additionnée de 3cc. d'HCl ; on porte le ballon à l'autoclave ; lorsque la température à atteint 40°, on la maintient pendant 40 minutes ; on enlève ensuite le ballon ; après refroidissement, la liqueur est décantée sur un entonnoir dont la douille est obstruée par de l'amiante ou du coton de verre, qui retient la matière grasse solidifiée et les parties non dissoutes ; on reçoit le filtratum dans une fiole jaugée de 200 cc. ; on lave à deux reprises, à l'eau chaude, le résidu resté dans le ballon, et l'eau de lavage est jetée sur l'entonnoir après refroidissement ; on ajoute au liquide 2cc. d'HCl concentré, puis un léger excès d'une solution d'acide phosphotungstique à 20 p. 100 (10 cc. suffisent ordinairement) ; les substances albuminoïdes sont ainsi précipitées, et la liqueur surnageante est limpide et incolore ; on complète 200 cc. avec l'eau distillée, et l'on filtre ; on dose ensuite le glucose dans le filtratum à l'aide de la liqueur cupro-potassique, en utilisant la méthode ordinaire ou de préférence celle que M. Bertrand a indiquée dans le *Bulletin des sciences pharmacologiques* (1907, p. 7). La teneur en glucose des 200cc., multipliée par $\frac{0{,}9 \times 100}{5}$, donne la quantité d'amidon contenue dans 100gr. de l'échantillon analysé.

Recherche des pigments biliaires dans l'urine. — M DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1908). — M. Denigès a déjà montré qu on peut essayer les calculs biliaires en se servant de l'acide acétique cristallisable comme dissolvant et de l'eau oxygénée ou du nitrite de soude comme oxydant.

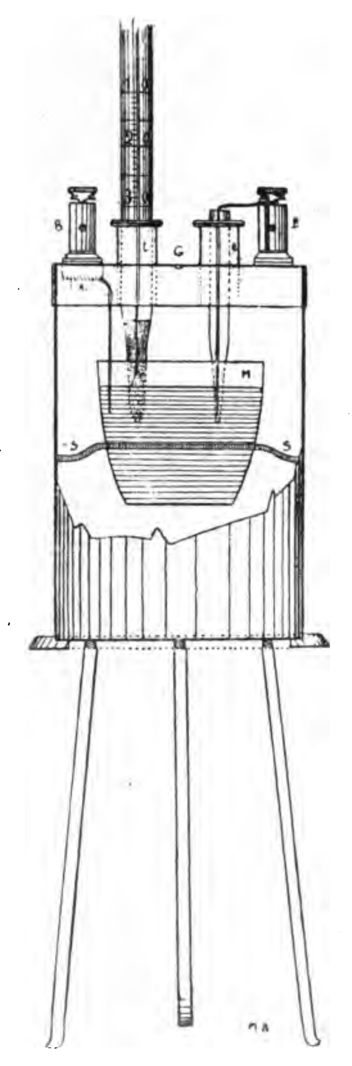
Les mêmes réactifs se prêtent à la recherche des pigments biliaires dans l'urine ; on prend 10 cc. d'urine, si elle est d'une couleur assez foncée pour qu'on puisse présumer qu'elle renferme une forte proportion de pigments biliaires, 20, 50 ou 100 cc. si la coloration est faible ; quel que soit le volume employé, on ajoute 1 cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de calcium (compté anhydre) ; puis, en agitant, on ajoute goutte à goutte, jusqu'à trouble léger et persistant, une solution à 10 p. 100 de carbonate de soude (compté anhydre); on ajoute ensuite, en plus, 1 cc. de cette dernière solution. on agite ; on filtre sur un entonnoir à succion ; on lave une seule fois à l'eau distillée, et, après égouttage, on arrose le filtre avec 4 cc. d'acide acétique cristallisable, préalablement porté à l'ébullition dans un tube à essais : on laisse égoutter ; on repasse le filtratum sur le filtre ; lorsque cette deuxième filtration est terminée, le liquide limpide, plus ou moins foncé, est recueilli dans un tube de 18 à 20 millimètres de diamètre ayant pris à peu près la température de la main ; on verse dans le tube une goutte de solution de nitrite de soude ou de potasse ; si l'urine contenait des pigments biliaires, le liquide prend une couleur d'un vert plus ou moins intense, suivant la quantité de pigments ; cette teinte se dégrade peu à peu vers le sépia ou le bleuté, puis vers le violet. A ce moment, on peut observer au spectroscope une fine bande d'absorption dans le rouge et une autre bande plus large, mais moins intense, dans le vert ; si cette transformation de teinte se faisait atteindre, on pourrait ajouter une deuxième goutte de nitrite alcalin.

Si l'urine contient très peu de bile, il est préférable d'opérer avec une solution de nitrite à 1/2 ou 1/4 p. 100.

Si l'on remplace le nitrite alcalin par l'eau oxygénée, on obtient une coloration verte qui se développe rapidement en chauffant le liquide acétique après l'addition du réactif ; mais cette teinte ne passe pas ensuite au violet avec ses caractères spectroscopiques comme après l'emploi des nitrites alcalins.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour la détermination du point de fusion des corps gras. — M. H. LIMBOURG (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1908, p. 117). — L'appareil (1) se compose d'un bain d'air, constitué par une boîte cylindrique en métal (nickel ou cuivre), de 60 centim. de diamètre sur 90 de hauteur; à 45 centim. du fond, se trouve un petit support S, destiné à soutenir une cuvette M remplie de mercure; le couvercle de la boîte porte, de chaque côté, une borne électrique BB'; la première de ces bornes B est reliée par un fil de nickel au bain de mercure, et la seconde B' au fil du tube capillaire dont il sera question plus loin; ce couvercle porte aussi, vers le centre, deux tubulures, dont l'une sert au passage d'un thermomètre T, plongeant dans le bain de mercure; dans l'autre passe un tube capillaire *t*, baignant également dans le métal; en outre, il est ménagé un trou d'air.



Le tube capillaire *t* a une section d'environ cinq à six millimètres; son extrémité est étirée.

L'opération consiste à introduire dans le tube capillaire le corps gras dont on doit déterminer le point de fusion, ce qui se fait en aspirant la matière fondue dans la section capillaire du tube.

Avant de laisser se figer la substance, on glisse dans le tube un fin fil de cuivre bien décapé ou un fil de platine jusqu'à

(1) Cet appareil est construit par la maison Jos. Marchal, de Bruxelles.

un ou deux millimètres de sa base. La matière agit donc comme isolant pour interrompre le courant électrique. Le tube contenant le corps solide est fixé dans une des tubulures de l'appareil au moyen d'un petit bouchon en caoutchouc.

Le chauffage de l'appareil peut se faire au moyen d'une plaque chauffante, d'un bain-marie ou d'un brûleur muni d'une couronne, mais le meilleur appareil de chauffage est un microbrûleur.

La fusion de la matière grasse étant complète dans toute la longueur du tube, la pression du mercure déplace le corps devenu fluide, et le mercure, entrant en contact avec le fil du tube capillaire, rétablit le courant électrique qui actionne une sonnerie ; on lit alors la température de fusion.

Dosage de l'hydrogène arsénié dans les gaz. — MM. H. RECKLEBEN et G. LOCKEMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 126). — S'il s'agit d'un gaz contenant de grandes quantités d'hydrogène arsénié, on recommande le dosage gazométrique à cause de sa grande simplicité ; le liquide absorbant qui convient le mieux est la solution de nitrate d'argent. Si la quantité d'hydrogène arsénié est très faible, il faut employer le dosage gravimétrique ou titrimétrique. En absorbant l hydrogène arsénié par le nitrate d'argent, on peut faire le calcul en pesant le précipité d'argent; on additionne la solution de nitrate d'argent d'un excès d'ammoniaque ; on chauffe, et l'on recueille le précipité sur un filtre

$$AsH^3 + 8AzO^3(AzH^3Ag) + 3AzH^4OH + H^2O = (AzH^4)^3 AsO^4 + 8 Ag + 8AzH^4 AzO^3.$$

On peut encore précipiter l'arséniate formé à l'état de sel double de magnésium, et l'on procède à la manière habituelle.

Si l'on fait un dosage titrimétrique, on ne peut titrer l'argent que dans le cas où l'hydrogène arsénié est complètement transformé par oxydation en acide arsénique. Si l on a employé comme moyen d'absorption une quantité mesurée d'iode ioduré, on titre l'hydrogène arsénié par la quantité d'iode restée inattaquée. Dans ce but, on ajoute un excès d'As^2O^3 N/10 à la solution d'iode iodurée, et l'on titre à nouveau avec une solution d'iode.

Si le gaz ne contient que des traces d'hydrogène arsénié, on en fait passer une grande quantité, par exemple 150 litres à travers du brome recouvert d'eau, et l'on dose l'arsenic absorbé par pesée ou par titrage, ou, dans le cas de quantité tout à fait minime d'hydrogène arsénié, par essai dans l'appareil de Marsh.

N. B.

Titrage acidimétrique du précipité blanc de mercure. — MM. E. RUPP. et F. LEHMANN. (*Pharm. Zeitung*,

1907, p. 1014). — Ce titrage est basé sur la réaction suivante :

$$2Hg\langle^{AzH^2}_{Cl} + 4KI + 2H^2O = 2HgI^2 + 2KCl + 2AzH^3 + 2KOH.$$

Le précipité d'iodure mercurique se dissout complètement dans l'excès d'iodure de potassium, et il se forme de l'ammoniaque et de la potasse. On titre ces deux alcalis avec HCl en présence du méthylorange, et l'on en déduit la teneur en chlorure d'ammonium et mercure. 1 cc. d'HCl N/10 = 0gr.01258 de précipité blanc. N. B.

Dosage des nitrates en présence des nitrites. — M. BUSCH (*Berichte der chem. Gesellschaft*, 1906, p. 1401). — Le procédé de l'auteur consiste à transformer les nitrites en nitrates au moyen de l'eau oxygénée. Si l'on prend 0gr.10 ou 0gr 20 d'un nitrite, qu'on le dissolve dans 50 cc. d'eau, qu'on ajoute 20 cc. d'une solution neutre à 3 centièmes d'eau oxygénée, qu'on chauffe à 70°, qu'on fasse pénétrer au fond du vase, à l'aide d'un entonnoir, 20 cc. de SO^4H^2 pur à 2 centièmes et qu'on chauffe presque à ébullition, le nitrite est converti en nitrate, qu'on peut précipiter par une solution d'acétate de nitron.

Pour doser les nitrates en présence des nitrites, on commence par doser l'acide azoteux, en opérant sur une moitié de la solution du sel à analyser et en se servant du permanganate de potasse pour faire le dosage.

Sur l'autre moitié de la liqueur, on opère comme il a été dit ci-dessus ; lorsque l'oxydation de l'acide nitreux est terminée, on dose AzO^3H à l'aide du nitron. On sait à quelle proportion d'AzO^3H correspond l'acide nitreux précédemment dosé ; il suffit de retrancher cette quantité de l'acide azotique total pour avoir la quantité d'AzO^3H contenue dans le produit analysé.

Recherche microchimique du mercure dans l'urine — M. LAMBARDO (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 245). — L'auteur propose un procédé rapide permettant de rechercher le mercure dans l'urine en employant une très petite quantité de liquide. On prend 5 cc. d'urine qu'on additionne d'une goutte d'eau albumineuse ; on agite ; on ajoute 3 cc. d'une solution de protochlorure d'étain à 12 p. 100 ; on filtre, et l'on acidule avec HCl.

L'urine, d'abord trouble, s'éclaircit, puis se trouble de nouveau à cause de la coagulation de l'albumine ; on centrifuge pendant quelques minutes, et l'on examine le dépôt au microscope. Si l'urine renferme du mercure, on aperçoit, dans le dépôt, de petits globules noirs. On opère comparativement avec une urine normale.

Recherche des sucres étrangers dans le lactose. — M. ANSELMINO (*Apotheker Zeit.*, 1908. n° 14). — Le procédé préconisé par l'auteur consiste à soumettre à l'action de la levure de bière l'échantillon de lactose à essayer ; aucune levure ne fait fermenter le lactose ; la présence du glucose ou du saccharose est accusée par un dégagement d'acide carbonique, qu'on identifie par l'eau de baryte.

Dosage de la cantharidine dans les cantharides. — MM. A. W. SELF et H. G. GREENISH (*Pharmaceutical Journal*, 1907, p. 324). — 20 gr. de cantharides finement pulvérisées sont humectés avec 3 cc. d HCl concentré et traités au Soxhlet avec environ 80 cc. de benzine pendant deux heures. La benzine est distillée, et le distillatum est agité avec 20 cc. d'une solution de potasse caustique à 1 p. 100 ; on répète trois fois cette opération, qui a pour but d'enlever quelques traces de cantharidine qui distillent avec la benzine. Les extraits alcalins sont acidifiés avec HCl, dilués avec de l eau, de façon à faire un volume de 100 cc., et cette solution est versée sur le résidu provenant de la distillation de la benzine, qui contient la cantharidine mélangée avec une matière grasse ; on fait bouillir pendant 10 minutes au réfrigérant accendant ; la matière grasse se sépare, et, tandis que la solution est encore chaude, 100 cc. du liquide aqueux sont transvasés dans un entonnoir à séparation assez grand. L'ébullition et la séparation sont répétées 4 fois, en employant chaque fois 50 cc. d'eau, et en maintenant l'ébullition pendant 10 minutes. Les extraits aqueux, réunis, sont acidifiés avec 3 cc. d'HCl concentré et agités à plusieurs reprises avec 100 cc. environ de chloroforme ; la solution chloroformique est distillée dans un ballon taré, et le résidu est lavé avec trois portions (5 cc , 5 cc. et 2 cc.) d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther de pétrole préalablement saturé avec de la cantharidine ; ce lavage est facilité en employant un petit entonnoir garni d'un tampon de coton ordinaire. Le ballon taré et l'entonnoir sont lavés finalement avec l'éther de pétrole, jusqu'à ce qu'un peu du filtratum ne laisse plus de résidu par évaporation.

Une petite quantité de chloroforme est versée sur le coton, ainsi que dans le ballon, pour dissoudre la cantharidine ; cette dernière solution est évaporée à siccité, et le résidu est séché à 60-65° jusqu'à poids constant. H. C.

Différenciation du suc de framboises d'avec le suc de cerises. — M. le D[r] JONSCHER (*Apotheker Zeit.*, 1907, n° 14) — Certains auteurs disent que le suc de framboises, lorsqu'il est additionné d'acétate de plomb, se décolore en même temps qu'il se forme un précipité bleu-verdâtre ; le suc de cerises

en présence du même réactif, donne un filtratum de couleur rouge-bleuâtre. D'après l'auteur, la décoloration du suc de framboises ne se produit qu'avec le suc de framboises qui a subi la fermentation ; celui qui n'a pas fermenté donne le même filtratum rouge-bleuâtre que le suc de cerises après addition d'acétate de plomb.

Essai du sous-azotate de bismuth. — M. E.-J. BROWN (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 378). — Pour faire l'essai quantitatif du sous-azotate de bismuth, on détermine le métal en le transformant en oxychlorure BiOCl. Pour cela, on fait bouillir une prise d'essai de 3 à 4 gr. du sel à essayer avec 100 cc. d'eau et une quantité déterminée de chlorure de sodium (3 à 4 gr.); après une ébullition de 15 minutes, le volume est conservé à 100 cc., et le liquide est filtré. L'oxychlorure est lavé sur filtre avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume total de 200 cc , puis séché et pesé; on détermine, d'autre part, la quantité non utilisée de chlorure de sodium avec la solution décinormale d'azotate d'argent.

Pour doser AzO^3H, on évapore 10 cc. du liquide filtré dans une capsule avec un excès d'HCl concentré. L'azotate de sodium est transformé en chlorure, dont on détermine la quantité avec l'azotate d'argent décinormal.

Un sous-azotate de formule AzO^3 (BiO) H^2O) a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Bi	68.5	68 4
AzO^3	20.4	20.3
H^2O	11.1	11.3 (par différence)

Pour un sous-azotate léger (AzO^3 (BiO) $\frac{1}{2}$ H^2O), on a trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Bi	70.6	70.5
AzO^3	20.7	20.9
H^2O	8.7	8.6 (par différence)

Le sous-azotate de bismuth léger n'a donc pas la même composition que le sel lourd.

A. D.

Essai de la résine de jalap. — M. DEER (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 351). — Traitée par 10 parties d'éther pur pendant 6 heures à froid, la résine ne doit pas donner plus de 10 p 100 de résidu insoluble. Ce résidu doit être insoluble dans l'ammoniaque à froid, mais il doit se dissoudre à 30 40°, et la solution limpide obtenue ne doit pas se troubler immédiatement par neutralisation à l'acide acétique.

0 gr. 10 étant dissous dans 2 cc. d'acide acétique cristallisable, la solution, traitée par SO^4H^2, ne doit pas donner de coloration rose ou rouge (absence de colophane) ni verte (absence de résine de gaïac). A. D.

Cendres de la rhubarbe. — M. B. BRANDER (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 147). — Les divers auteurs indiquent pour cette drogue un pourcentage de cendres qui va de 3 à 13 p. 100. Les résultats suivants montrent que les limites sont beaucoup plus rapprochées. Les échantillons mis en expérience étaient 1 et 2, rhubarbe de Chine en morceaux, 3, rhubarbe anglaise, 4 et 5, rhubarbe en poudre prise dans le commerce.

Cendres	Partie soluble à l'eau	Partie insoluble à l'eau, soluble dans HCl	Partie insoluble dans HCl
1. 10.28	22.95 p. 100	79.67 p. 100	20.33 p. 100
2. 14.49	10.00 —	86.96 —	13.04 —
3. 7.17	18.75 —	64.88 —	35.12 —
4. 10.19	21.89 —	78.86 —	21.14 —
5. 9.96	19.27 —	81.47 —	18.53 —

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

La répression des fraudes sur les produits alimentaires, par M. Maxime Toubeau (Arthur Rousseau, éditeur, 14, rue Soufflot). — Ce livre, précédé d'une importante préface de M. Roux, chef du service de la répression des fraudes, contient les éléments d'une documentation complète sur l'organisation administrative et judiciaire qui tend à l'application des lois sur les fraudes (loi du 1er août 1905, notamment).

L'ouvrage se compose de trois parties : 1° les textes ; 2° la procédure ; 3° l'intervention des Syndicats dans la répression des fraudes.

La deuxième partie est la plus étendue ; après avoir montré les origines de la procédure actuelle, l'auteur étudie, dans leurs détails, les différentes phases de cette dernière : prélèvement des échantillons par mesure de contrôle ; analyse de triage sévère ; expertise contradictoire.

Un parallèle intéressant est établi à cet égard entre les dispositions qui sont en vigueur en France et celles qui le sont en Belgique.

Les avantages et les points faibles de notre réglementation sont indiqués dans plusieurs chapitres, dont le plus intéressant est, selon nous, celui qui est relatif à l'expertise contradictoire. Actuellemont, un négociant chez lequel a été prélevé un produit trouvé anormal par le laboratoire est transformé en inculpé, avant même que la justice soit certaine de la matérialité du fait qui donne lieu à inculpation ; l'auteur ne se dissimule pas les inconvénients de cette situation, à laquelle il y a d'ailleurs un remède : l'expertise contradictoire, qui, seule, peut

établir s'il y a matière à poursuites, devrait précéder l'inculpation, au lieu de la suivre.

La troisième partie du livre de M. Toubeau montre comment les Syndicats professionnels tendent à devenir de plus en plus les maîtres de l'action pénale pour les faits qui touchent aux intérêts qu'ils représentent. Il y a, à ce point de vue, une évolution très curieuse à enregistrer.

De nombreuses notes et des annexes permettent au lecteur de prendre connaissance des documents officiels (décrets, circulaires) publiés en France sur la répression des fraudes, ainsi que des lois étrangères les plus récentes sur la même question.

Les nouveaux laboratoires d'Etat pour la répression des fraudes, par GEORGE-A. LE ROY, directeur du Laboratoire municipal de Rouen. 1 vol. de 98 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe) Prix : 3 fr. — M. George-A. Le Roy, directeur du Laboratoire municipal de Rouen, laboratoire agréé par l'Etat pour la Seine-Inférieure et l'Eure, a eu l'excellente idée de réunir et de condenser les divers documents relatifs à la répression des fraudes. On trouve dans son livre les textes de la loi des fraudes de 1905 et des décrets d'application, les méthodes officielles d'analyses, les circonscriptions des laboratoires d'Etat, les circonscriptions d'inspection. A titre d'exemple, il donne le tarif municipal d'analyses de la ville de Rouen.

C'est un consciencieux travail de vulgarisation et d'actualité à l'usage des contre-experts, des avocats, des magistrats instructeurs, des agents du service administratif des prélèvements, des industriels, des commerçants, des Syndicats, etc.

Les nouveaux livres scientifiques et industriels. Volume I (années 1902 à 1907). Bibliographie des 5.541 livres publiés en France du 1er juillet 1902 au 30 juin 1907. 1 vol. de 416 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 9 fr. — Il a été publié en langue française, en cinq ans, 5.541 livres scientifiques et industriels. Or, le savant, l'ingénieur, l'industriel, l'artisan, pour qui la plupart de ces ouvrages ont été écrits, éprouvent de grandes difficultés pour trouver le livre désiré au moment opportun. Le volume que vient de publier la librairie Dunod et Pinat permet d'effectuer ce genre de recherches.

Cette bibliographie est précédée d'une table générale alphabétique des sujets traités et d'une table générale alphabétique des noms d'auteurs. Ces deux tables sont très détaillées, puisqu'elles occupent à elles seules 36 pages de petit texte sur 4 et 5 colonnes. La bibliographie donne, pour chaque livre, le titre complet, les noms, prénoms et qualités des auteurs, le format en centimètres, le nombre de pages, de figures et de planches, et un résumé de la table des matières.

Ainsi conçue, cette publication, qui se continue d'ailleurs par l'apparition, tous les trimestres, d'un nouveau fascicule, rendra les plus grands services aux chercheurs et leur épargnera un temps considérable.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire adressée aux agents du service de la répression des fraudes relativement à l'application du règlement du 11 mars 1908 concernant les graisses et huiles comestibles — Le règlement du 11 mars 1908 classe les matières grasses comestibles en graisses et huiles, suivant qu'elles sont concrètes ou fluides à la température de 15°. Il ne fait aucune distinction entre les matières grasses d'origine animale et celles qui sont d'origine végétale.

La dénomination de *saindoux* est réservée à la graisse provenant exclusivement du porc, mais cette graisse ne peut plus être désignée sous ce nom si elle a subi une addition quelconque d'une matière grasse comestible, destinée, par exemple, à la rendre plus concrète : elle devient alors une *graisse mélangée*. De même, elle ne peut conserver le droit au nom de *saindoux* si elle a subi un traitement tel que le passage à la presse, car cette opération a pour résultat de modifier sa composition.

D'autre part, la dénomination *graisse*, tout court, est, dans certaines régions (en vertu d'usages locaux), synonyme de *saindoux*. J'appelle votre attention sur ce point que rien dans le règlement ne s'oppose à ce que cette dénomination soit employée pour désigner le produit provenant exclusivement du porc.

2. Sous réserve de ce qui précède, lorsqu'une matière grasse concrète à la température de 15° est vendue à l'état pur (c'est-à-dire sans être mélangée avec une autre graisse ou avec une autre huile) sous le nom de *graisse*, cette dénomination doit être complétée par l'indication de la matière animale ou végétale de laquelle la graisse est tirée. Par exemple, de la graisse de veau ne peut être vendue sous la seule dénomination de *graisse* ; l'article 2 exige que ce mot soit suivi de l'indication de l'origine du produit : *graisse de veau*.

Mais la désignation d'origine n'est pas obligatoire lorsque la matière n'est pas vendue comme graisse ; c'est ainsi que la graisse extraite du coprah, ou coco, qui pourrait être dénommée *graisse de coco*, peut être vendue sous un nom de fantaisie : *cocose*, par exemple.

Quant au nom de *beurre*, il est expressément réservé au *beurre proprement dit*, tel qu'il est défini par l'article 1er de la loi du 16 avril 1897 et ne peut, en conséquence, s'appliquer à aucun autre produit.

3. Les mélanges des graisses entre elles, ainsi que les mélanges concrets à la température de 15° de graisses et d'huiles végétales ou animales, lorsqu'ils présentent l'aspect du beurre et sont préparés pour le même usage que ce dernier produit, portent obligatoirement le nom de *margarine* (art. 2 de la loi du 16 avril 1897) ; leur fabrication et leur vente sont alors soumises à la surveillance spéciale instituée par cette loi ; mais, lorsque au lieu de ressembler au beurre, ces mélanges ont l'aspect et les caractères d'une graisse, c'est-à-dire lorsqu'ils ont nettement l'aspect du saindoux, ils peuvent être désignés sous une dénomination telle que *graisse mélangée*, *graisse comestible*, *graisse alimentaire*, et vendus librement.

Il n'est pas contraire au règlement d'ajouter à la dénomination de

vente des graisses mélangées dont il s'agit, qu'elles sont constituées par un mélange de graisses animales et d'huiles végétales ; mais, si la dénomination fait apparaître l'un ou plusieurs des éléments constituant le mélange, une mention complémentaire devra faire connaître exactement la proportion dans laquelle le ou les éléments dénommés entrent dans le mélange.

Ainsi, la dénomination de *graisse comestible à base de saindoux*, comporte nécessairement l'addition d'une mention faisant connaître la proportion dans laquelle le saindoux entre dans le mélange.

4. Les huiles comestibles pures, ainsi que les mélanges des huiles comestibles pures entre elles, peuvent être désignés sous le nom *huile*, suivi des qualificatifs usités dans le commerce, tels que : *blanche*, *surfine, de table*, *comestible*, etc., ou sous le nom d'*huile de graines*, lorsqu'il s'agit d'un mélange d'huiles provenant de graines oléagineuses. Quant à l'épithète *vierge*, j'estime qu'elle ne peut (conformément aux usages commerciaux) convenir qu'aux huiles non mélangées, aux huiles pures.

Mais, comme pour les graisses, si la dénomination du produit est accompagnée de l'indication d'un ou de plusieurs des éléments constituant le mélange, une mention complémentaire doit faire connaître exactement la proportion dans laquelle le ou les éléments dénommés entrent dans le mélange.

Ainsi, dans le cas où la dénomination *huile surfine* est suivie des mots *à l'olive*, par exemple, ou accompagnée d'un rameau d'olivier ou de tout autre signe ou inscription indiquant à l'acheteur que l'huile dont il s'agit contient de l'huile d'olive, la mention complémentaire portant, de façon apparente, la proportion exacte dans laquelle celle-ci intervient, est alors nécessaire.

Quant aux huiles pures comestibles, elles peuvent évidemment être vendues sous leur nom spécifique ; par exemple : *huile de sésame*, *huile d'arachide*, mais le règlement n'en fait pas une obligation. Le texte de l'article 3 du règlement indique que les dénominations *huile d'olive*, *huile de noix*, par exemple, signifient *huile d'olive pure*, *huile de noix pure*, quel que soit le qualificatif ajouté.

En interprétant ce texte à la lettre, il semble contraire au règlement d'employer, pour des mélanges d'huiles dans lesquels l'huile d'olive intervient, la dénomination *huile d'olive mélangée*, même en indiquant la proportion du mélange.

Mais il est évident que cette solution serait d'une rigueur excessive. L'objet du règlement est de prévenir toute confusion dans l'esprit de l'acheteur ; or, cet objet est atteint lorsqu'on fait suivre la dénomination *huile d'olive mélangée* de l'indication de la proportion d'huile d'olive contenue dans le mélange.

5. Dans le but d'éviter les tromperies sur la quantité de la marchandise vendue, le règlement du 11 mars 1908 exige que les récipients et emballages dans lesquels les graisses et les huiles sont livrées, portent l'indication apparente, soit du poids net, soit du poids brut et de la tare d'usage. Cette prescription ne s'applique évidemment pas aux récipients contenant la marchandise en cours de débit ; elle ne vise que les fûts, cuveaux, boîtes, vessies, estagnons, flacons destinés à être expédiés ou livrés tels qu'ils sont à l'acheteur au détail ou au consommateur.

Aussi cette mention doit-elle figurer sur chacune des vessies (au moyen d'une étiquette fixée au col) exposée isolément en vente, à moins que la graisse qu'elle contient ne soit destinée à être débitée en détail.

De même, lorsque l'huile est vendue au flacon, le poids de l'huile contenue dans ledit flacon, c'est-à-dire *le poids net*, doit être porté sur l'étiquette, à moins que, conformément à la faculté laissée par le règlement, cette mention ne soit remplacée par l'indication du *poids brut*, ou poids de la marchandise récipient compris, accompagnée de la *tare* d'usage ou poids présumé du flacon vide ; en faisant la différence, l'acheteur peut ainsi déterminer la quantité réelle d'huile qui lui est livrée.

En raison de l'impossibilité qu'il y aurait pour les commerçants à employer, pour l'embouteillage des huiles, des flacons d'un poids constant, il est équitable de tolérer un léger écart entre la tare d'usage, portée sur l'étiquette, et la tare exacte, c'est-à-dire entre la tare énoncée et le poids réel du flacon vide.

Mais une tolérance de cette nature n'a plus de raison d'être quand il s'agit de récipients autres que les bouteilles de verre ; la tare doit alors être indiquée avec une exactitude suffisante pour que les écarts ne puissent être attribués à une intention franduleuse.

En résumé, l'indication du poids ne peut être portée que sous les formes suivantes : *poids net* ou *poids brut* et *tare*. Il est contraire au règlement de remplacer ces indications par celles de *poids minimum* ou de *poids moyen*.

En diverses régions, la vente des huiles se fait habituellement au volume et non au poids ; j'estime que l'obligation d'indiquer le poids de la marchandise livrée ayant été inscrite dans le règlement sans autre pensée que de protéger l'acheteur contre toute tromperie sur la quantité, on peut tolérer que l'indication du poids net soit remplacée sur les emballages et récipients par l'indication du volume de l'huile, à la condition que ce volume soit mentionné exactement.

6. Il y a lieu de veiller strictement à ce que, conformément aux dispositions de l'article 7, des inscriptions, en caractères apparents, fassent connaître aux acheteurs la dénomination sous laquelle les graisses et les huiles sont mises en vente.

Ces inscriptions sont obligatoires sur tous les emballages et récipients existant dans les magasins de vente directe au consommateur ou à l'acheteur au détail

Par suite, elles ne sont pas exigibles dans les fabriques, ateliers et magasins où les graisses et les huiles sont préparées et manutentionnées ou vendues en gros.

7. Le délai accordé aux intéressés pour se mettre en règle, en ce qui concerne les articles 4, 5, 6 et 7 du règlement, a expiré le 15 juin courant. Depuis ce jour, le décret est entièrement exécutoire. Toutefois, en raison des difficultés qu'un grand nombre de négociants ont rencontrées pour se conformer à temps aux prescriptions desdits articles, il y a lieu d'user de tolérance à leur égard jusqu'au 15 septembre prochain.

A partir de cette date, vous voudrez bien veiller à la complète application du règlement, en vous reportant, quant à la façon dont les

infractions peuvent être constatées, aux instructions contenues dans le titre I de ma circulaire n° 4 du 11 mai dernier.

Le ministre de l'Agriculture,

Paris, 25 juin 1908.

J. Ruau.

Premier Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques. — La Société universelle de la Croix blanche de Genève, fondée en vue de combattre les fléaux qui désolent l'humanité, a décidé de consacrer, en première ligne, son activité à la recherche des fraudes alimentaires et organise dans ce but un Congrès international qui tiendra ses premières assises à Genève du 8 au 12 septembre 1908.

Pour arriver à unifier les méthodes d'analyses et les mesures législatives, les promoteurs du Congrès ont admis qu'il était, avant tout, nécessaire d'établir la base de la législation future en arrêtant, dans une consultation internationale contradictoire, *la définition de l'aliment pur.*

Le Congrès de 1908 aura donc pour unique ordre du jour : **Définir les aliments purs**.

Tout d'abord, la parole est exclusivement aux producteurs industriels et commerçants; c'est à eux de dire, au premier Congrès qui va s'ouvrir dans quelques semaines, comment ils définissent leurs produits ; quelles sont les manipulations ou préparations qu'ils considèrent comme nécessaires ou utiles et qui peuvent être admises comme licites. Ils diront également quelles pratiques doivent être considérées comme frauduleuses et s'efforceront, lors du premier Congrès, d'unifier les définitions selon les usages commerciaux des divers pays.

La délégation française, patronnée par M. Cruppi, ministre du Commerce et par M. Ruau, ministre de l'Agriculture, est présidée par M. Bordas, secondé par M. Eug. Roux, directeur du service de la répression des fraudes au ministère de l'Agriculture, secrétaire général du Congrès, et par M. Franche, chimiste expert, secrétaire du Congrès.

Elle a désigné ses rapporteurs, qui devront coordonner et résumer les discussions et les définitions du commerce et de l'industrie française, et dont voici la liste :

Farines, pain. — M. Arpin, chimiste expert à Paris.

Cacao, chocolat. — M. Vinay, président d'honneur de la Fédération des Syndicats de l'épicerie.

Charcuterie, saindoux, graisses. — M. Padé, chimiste expert à Paris.

Vinaigre, moutarde. — M. le Dr Chassevant, agrégé de la Faculté de médecine à Paris.

Lait, crème, beurre, fromage. — M. Francis Marre, expert chimiste près la Cour d'appel de Paris.

Sucres, miels, glucoses, confitures, confiseries, pâtisseries, pains d'épices. — M. Silz expert chimiste près la Cour d'appel de Paris, secrétaire général de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, à Paris.

Pâtes alimentaires. — M. Ferrand, président du Syndicat général des fabricants de pâtes de France.

Huiles. — M. L. Dragon, président du Syndicat des négociants en huile, à Aix-en-Provence.

Conserves. — M. J. Prevet, président de l'Union des syndicats d'alimentation en gros, à Paris.

Epices. — M. Seigneurie, publiciste.

Œufs. — M. Bouché, président du Syndicat des marchands de beurre et œufs de Paris et des départements.

Vins, alcools. — M. P. Forsans, président du Syndicat national du commerce en gros des vins, cidres et spiritueux de France.

Sirops, liqueurs. — M. Mouchotte, président du Syndicat central des distilleries de France.

Cidres, poirés. — M. Geslin, secrétaire de la Chambre syndicale des négociants en cidres de Paris.

Café, thé. — M. A. Sauleau, président de la Chambre syndicale des brûleurs de cafés.

Droguerie, produits chimiques, eaux minérales. — M. Perrot, professeur à l'École de pharmacie de Paris.

Ce Congrès a une importance capitale pour le commerce et l'industrie française, car, dans les Congrès qui suivront, les chimistes, les hygiénistes et finalement les légistes se baseront sur les définitions internationales qui auront été adoptées le 12 septembre 1908 à Genève pour prendre les mesures définitives destinées à assurer la loyauté de la vente, tout en sauvegardant les intérêts du producteur, du commerçant et du consommateur.

L'industrie et le commerce français de l'alimentation et des produits pharmaceutiques suivra avec le plus grand intérêt les délibérations et les décisions du Congrès de Genève, dont les assises vont s'ouvrir prochainement.

Les adhésions sont reçues au *Secrétariat du Congrès*, 43, rue Taitbout, à Paris.

M. Ch. Franche, secrétaire, donnera tous les renseignements désirés aux personnes qui lui en feront la demande.

Premier Congrès international du froid. — Le premier Congrès international des industries frigorifiques, que nous avons annoncé dans le numéro de janvier 1908 de ce Recueil, et qui devait se réunir au mois de juin, aura lieu du 5 au 10 octobre prochain, à la Sorbonne, dont tous les amphithéâtres et autres locaux ont été mis à la disposition des organisateurs. A cause de l'intérêt exceptionnel que présente ce Congrès pour l'agriculture, le commerce et la production nationale, le gouvernement l'a doté d'une subvention de 40.000 francs Dans tous les pays du monde, des Comités nationaux ont été constitués sous le patronage et avec l'appui matériel des gouvernements étrangers Les documents remis aux congressistes auront une grande valeur. Des réceptions spéciales leur seront faites par les pouvoirs publics et par la ville de Paris, qui a également subventionné le Congrès.

Les organisateurs du Congrès viennent de faire paraître une publication donnant tous les détails de cette organisation, ainsi que des vues photographiques des etablissements et des sites qui seront visités pendant les journées qui clôtureront les travaux du Congrès. Cette publication est exclusivement réservée aux membres inscrits.

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétariat général du Congrès, 10, rue Denis-Poisson, Paris (XVII[e]).

Ecole nationale des industries agricoles de Douai. (Brasserie, distillerie, sucrerie). — Les examens d'admission à l'Ecole nationale des industries agricoles de Douai auront lieu au siège de l'établissement, 13, rue de l'Université, à Douai, le *lundi 5 octobre* prochain, à 8 heures du matin.

Ils dureront environ deux jours.

Les demandes d'inscription des candidats devront parvenir au directeur de l'Ecole avant le 25 septembre 1908.

Tous les élèves diplômés sont placés à leur sortie de l'Ecole. Ils sont très recherchés par les industriels en raison des services qu'ils rendent par suite de leurs études spéciales.

Des bourses d'études et des remises de frais de scolarité sont accordées aux aspirants les plus méritants et dont la situation de fortune est digne d'intérêt.

Pour tous renseignements s'adresser au directeur de l'Ecole.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

ON OFFRE situation à personne connaissant à fond la chimie des vins (analyse, constitution, vinification, etc). La connaissance de l'allemand et de l'italien constituerait une excellente note. — S'adresser au Dr L. Martin, 2, place Bel-Air, à Genève.

CHIMISTE au courant d'un laboratoire désire situation ou affaire sérieuse dans le Sud-Ouest. — Adresser les offres aux initiales A.V. au bureau des *Annales de Chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

VILLE DE REIMS *Laboratoire municipal agréé par l'Etat pour le service de la répression des fraudes.* — Un emploi de chimiste, aux appointements de 2.400 fr. par an, est actuellement vacant. Pour tous renseignements, s'adresser au Directeur.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche qualitative du chrome,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

La recherche qualitative du chrome, même en présence de nombreux autres éléments, ne présente pas de grandes difficultés ; la méthode généralement suivie repose sur la transformation en chromate et la précipitation de chromate de plomb ou la formation d'acide perchromique.

La transformation des sels de chrome en chromate peut être obtenue de bien des manières ; on utilise ordinairement le bioxyde de plomb en solution alcaline. On a également proposé l'emploi du bioxyde de sodium.

Dans la nouvelle méthode de séparation qualitative et quantitative que j'ai publiée récemment, j'ai montré avec quelle facilité l hypobromite de soude transforme l'oxyde de chrome en chromate. C'est là une excellente réaction qualitative, qui permet de déceler de très faibles quantités de chrome en présence de milliers de fois son poids de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, de cuivre, etc., seuls ou mélangés. Pour cela, on verse, dans la solution bouillante des sels, une solution d'hypobromite de soude renfermant un très grand excès de soude caustique ; on maintient l'ébullition pendant quelques minutes ; on cesse de chauffer, et, au bout de 5 minutes, on filtre. Le chrome se trouve intégralement sous forme de chromate dans la solution alcaline filtrée, et il est facile de le caractériser par addition d'un sel de plomb et d'acide acétique, par exemple.

Sur quelques réactions de la terpine,

Par M. E. Isnard.

La terpine (bihydrate de térébenthine) cristallise en prismes orthorhombiques ; elle est soluble dans 200 parties d'eau froide et dans 6 parties 5 d'alcool ; elle fond à 104° et entre en vapeur à 258°. Chauffée dans une cuiller de platine, elle fond rapidement, puis s'enflamme et brûle avec une flamme très fuligineuse.

Action des reactifs sur la terpine cristallisée. — Si l'on fait agir dans un verre de montre SO^4H^2 pur concentré sur la terpine, on observe une coloration variant du jaune de chrome au rose-sau-

mon, suivant la quantité des matières en présence. Cette coloration est accompagnée de dissolution et du dégagement d'une odeur aromatique résineuse caractéristique.

Par addition d'une solution de soude au dixième, l'odeur aromatique est plus prononcée, et la coloration disparaît. Par addition d'eau, la coloration disparaît également. L'acide orthophosphorique pur exerce une action analogue à celle de SO^4H^2, mais moins énergique ; on observe la dissolution, mais sans coloration, et l'on perçoit l'odeur aromatique caractéristique. En chauffant le verre de montre, on voit apparaître la couleur rose-saumon clair.

Ces deux réactifs paraissent agir comme déshydratants. Lorsque la terpine est soumise à l'action de SO^4H^2, puis à celle de AzO^3H, on observe d'abord la coloration jaune précédemment décrite, ainsi que des stries brunes avec décoloration du liquide et résinification de la terpine. Si l'on fait agir d'abord AzO^3H, on observe la dissolution sans coloration, et une goutte de SO^4H^2, ajoutée au centre, produit une tache rouge au point de contact et une coloration rose-saumon tout autour.

Si l'on fait agir successivement sur la terpine le nitromolybdate d'ammoniaque et SO^4H^2 pur concentré, il se produit une coloration bleu-indigo. L'action successive de l'acide chromique et de SO^4H^2 donne une coloration verdâtre, virant au brun.

En faisant agir sur la terpine SO^4H^2, puis le réactif de Kœlbrunner (perchlorure de fer et ferricyanure de potassium), on obtient un précipité bleu immédiat (le réactif de Kœlbrunner et SO^4H^2 donnent une légère coloration bleu-verdâtre, bleuissant peu à peu, mais qui ne peut pas prêter à confusion).

Dans ces deux dernières réactions, la terpine paraît agir comme réducteur.

Action des réactifs sur la solution alcoolique de terpine. — SO^4H^2 pur concentré agit sur les solutions de terpine comme sur le produit cristallisé ; l'acide se colore en rose-saumon, et la solution alcoolique reste incolore. La coloration disparaît par agitation, sauf pour les solutions très concentrées.

Avec le réactif sulfo-azoto-molybdique (1), la solution de terpine donne une coloration bleue, qui se développe très lentement, pour devenir bleu-indigo au bout d'une heure environ ; 24 heures après, elle a viré au bleu-verdâtre (l'intensité de la

(1) { Solution de molybdate d'ammoniaque à 15 p. 100 . . . 200 cc.
Acide sulfurique pur. . . . . 10 »
Acide azotique pur à 36°. . . . . 30 »

coloration dépend de la concentration de la solution). On observe également un dépôt blanc, dû probablement au molybdate d'ammoniaque insoluble dans l'alcool. La matière colorante bleue est soluble dans le chloroforme.

En opérant à chaud, la coloration bleue se développe plus rapidement, mais elle disparaît très vite ; on perçoit, dans ce cas, l'odeur aromatique spéciale.

Nouvelle réaction différentielle des naphtols,

Par M. Volcy-Boucher,
Préparateur à l'Ecole de pharmacie de Montpellier.

Le nombre des réactions permettant de différencier le naphtol α du naphtol β est assez considérable (1) pour qu'il puisse paraître superflu d'en indiquer de nouvelles ; si je me permets de signaler la suivante, c'est qu'elle est fort simple à effectuer, d'une très grande sensibilité et qu'elle permet de se faire rapidement une idée de la quantité de naphtol α qui se trouverait mélangé au naphtol β.

On sait depuis longtemps que la teinture de gaïac bleuit sous l'influence des oxydants ; elle se comporte de même avec les cyanures alcalins et l'acide cyanhydrique, en présence d'un sel cuivrique. La substance bleue qui se forme dans les deux cas dérive d'une *oxydation* de l'acide gaïaconique. Il était naturel de penser que beaucoup de phénols, de dérivés phénoliques et d'amines aromatiques susceptibles de remplacer la teinture de gaïac, comme réactif des oxydases, pourraient aussi servir à caractériser les cyanures et l'acide cyanhydrique en présence d'un sel cuivrique. C'est ce que l'expérience est venue confirmer (2).

Les naphtols font partie de ces phénols oxydables dans de telles conditions, mais le résultat de l'oxydation des deux isomères est fort différent.

M. Bourquelot, appelant l'attention sur la différence de coloration obtenue lorsqu'on traite le naphtol α et le naphtol β par le suc oxydant de certains champignons, tels que *Russula delica*, et par diverses solutions gommeuses (gomme arabique, gomme d'abricotier, etc.), y trouvait un excellent moyen de distinguer

(1) P. Lemaire : *Caractères et procédés de différenciation des naphtols* (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1905, p. 230).

(2) Em. Bourquelot : *Nouvelles recherches sur le ferment oxydant des champignons* (*Journal de pharmacie et de chimie* (6), 1896, t. IV, p. 247). — Voir aussi : *Journal de pharmacie et de chimie* (6), 1896, t. IV, p. 477 et *id.* (6), 1897, t. VI, p. 120).

ces isomères Un peu plus tard, M. Fonzès-Diacon (1) indiquait la réaction au sulfate de cuivre et au cyanure de potassium pour déterminer rapidement la richesse en gaïacol cristallisable d'un gaïacol liquide et d'une créosote.

Ces faits m'ont amené à utiliser l'action oxydante du sulfate de cuivre en présence du cyanure de potassium pour la distinction des deux naphtols. J'ai pu, par ce moyen, les caractériser rapidement ; en outre, cette réaction, faite avec quelques précautions, m'a permis de déceler le naphtol α dans une solution hydroalcoolique n'en renfermant que 1/500000; enfin, je me suis assuré qu'elle convient très bien à divers dérivés des naphtols, parmi lesquels je signalerai les naphtols camphrés (naphtol 1 partie, camphre 2 parties).

Si, à une solution aqueuse des naphtols on ajoute du sulfate de cuivre, puis une moindre quantité de cyanure de potassium, il se forme un précipité vert de cyanure cuivrique, qui passe rapidement au gris ou au violet par agitation pour le naphtol α et qui garde une vive couleur verte avec le naphtol β. Les colorations obtenues varient considérablement suivant le titre de la solution de naphtol et celui des solutions salines, et aussi suivant le mode opératoire. On peut remplacer la solution aqueuse de naphtol par une solution hydroalcoolique ou alcoolique. Après de nombreux essais, je me suis arrêté à la technique suivante.

Réactifs employés. — Les réactifs employés sont : alcool à 95° ; solution aqueuse de sulfate de cuivre au dixième ; solution aqueuse de cyanure de potassium au dixième, *préparée au moment du besoin* ou tout au moins *très récente.*

Identification des naphtols. — Placer 0gr.50 de naphtol dans un tube à essais ; y verser *goutte à goutte* de l'alcool à 95°, en agitant et en employant le *minimum* de dissolvant ; laisser tomber dans ce liquide 2 cc. de solution de sulfate de cuivre, puis 4 cc. de solution récente de cyanure, en agitant après chaque addition et surtout vivement après la dernière Il se fait un précipité abondant, violet-rouge avec le naphtol α, jaune avec le naphtol β. Ajouter alors lentement la *quantité minima* d'alcool à 95° nécessaire pour dissoudre ce précipité ; la solution limpide obtenue est rose par transparence et violette par réflexion avec le naphtol α ; elle est jaune d'or avec le naphtol β.

Identification des naphtols camphrés. — Dans un tube à essais, faire tomber un petit filet de naphtol camphré, puis 2 cc. de

(1) Fonzès-Diacon : *Analyse des créosotes et gaïacols (Bulletin de pharmacie du Sud-Est,* 1898, p. 133).

solution cuivrique. Le naphtol camphré surnage ; le dissoudre en ajoutant *goutte à goutte* de l'alcool à 95° *sans excès* ; agiter et verser dans le mélange 4 cc. de solution de cyanure de potassium, en agitant vivement ; continuer l'opération comme précédemment. Les résultats sont les mêmes qu'avec les naphtols non camphrés.

Recherche du naphtol α dans le naphtol β. — La même méthode permet de rechercher le naphtol α dans le naphtol β. J'ai pu ainsi déceler très nettement 1 partie de naphtol α dans 2,000 parties de naphtol β ; j'ajoute même que, dans ces proportions, la limite de sensibilité de la réaction ne me paraît pas atteinte. Pour les naphtols camphrés, j'ai retrouvé aisément 1 goutte de naphtol α camphré dans 10 cc. de naphtol β camphré.

Pratiquement, dans les cas de naphtols simples, 1 partie de naphtol α se retrouve en présence de 500 parties de naphtol β, si l'on opère avec une prise d'essai de 5 gr., qu'on dissout *dans le minimum d'alcool* à 95° ; 5 cc. de cette solution sont traités d'après la technique précédente. On peut déceler 1 partie de naphtol α dans 1,000 parties de naphtol β en dissolvant 10 gr. du mélange avec les mêmes précautions et en opérant sur 5 cc. Enfin, lorsque 1 partie de naphtol α se trouve mélangée à 2,000 parties de naphtol β, la réaction est positive si l'on prend 20 gr. du naphtol impur et si, après dissolution, on recherche le naphtol α sur 5 cc. du liquide obtenu.

Dans le cas des naphtols camphrés, on en prélève 10 cc., qu'on place dans un petit verre à expériences ; on y ajoute 2 cc. de solution de sulfate de cuivre au dixième, puis, lentement de l'alcool à 95° jusqu'à dissolution, *en évitant un excès d'alcool*, enfin 4 cc. de solution de cyanure de potassium. On agite vivement avec une baguette de verre, et l'on dissout le précipité formé *dans le minimum d'alcool* à 95°. Il se produit une coloration rouge caractéristique si le naphtol camphré renferme du naphtol α.

On voit, par ce qui précède, qu'il suffit d'une très petite quantité de naphtol α dans le naphtol β pour que la coloration rouge due au naphtol α soit nettement perçue. Cette réaction, faite comme je l'indique, conduit à une remarque intéressante : la coloration produite par le naphtol α varie de *nuance* et d'intensité suivant la proportion du naphtol α qui souille le naphtol β.

En opérant avec une prise d'essai de 0 gr. 50, la coloration finale est jaune-rouge si la proportion de naphtol α est très faible ; plus cette proportion augmente plus vive devient la coloration rouge, jusqu'au moment où, la proportion de naphtol α continuant à s'élever, on obtient une teinte rose vif, et qu'enfin

à cette dernière vient s'ajouter une coloration violette du liquide vu par réflexion. Ces dernières colorations ne sont malheureusement pas très stables ; le violet s'atténue graduellement et disparaît ; le rose, à son tour, finit par passer au rouge vif : néanmoins, au moment de leur apparition et dans les quelques minutes qui suivent, elles sont d'une incontestable netteté, et j'ai pu fixer *approximativement à 15 p. 100 la proportion du naphtol α qui se trouve mélangé au naphtol β lorsque la teinte violette apparaît nettement.* Celle-ci se voit bien si, tenant le tube à essais par la base entre le pouce et l'index, on lui imprime quelques légères secousses ; le liquide qui monte le long des parois laisse percevoir facilement sa coloration violette. On peut, si on le désire, donner à cette évaluation plus de précision en opérant par comparaison avec des mélanges de composition connue.

Je me suis assuré que le *benzonaphtol* ne donne aucune de ces réactions. On y décèle facilement de petites quantités de naphtol α ou β *libres* en opérant avec 0gr.50, qu'on mélange avec 2 cc. environ d'alcool à 95° ; on agite sans chercher à obtenir une dissolution complète ; on ajoute 2 cc. de solution de sulfate de cuivre et 4 cc. de solution de cyanure de potassium ; on agite et l'on traite par 5 cc. environ d'alcool. La présence du naphtol α se traduit par un liquide rosé, surnageant le benzonaphtol non dissous ; celle du naphtol β par un liquide jaunâtre, surnageant le résidu de benzonaphtol.

En résumé, la réaction cyanocuivrique permet de retrouver des traces de naphtol (1 /500,000), de déceler de très petites quantités de naphtol α dans le naphtol β (1 2,000) ou dans le naphtol camphré, et d'évaluer approximativement, d'une façon très rapide, la quantité de naphtol α mélangé au naphtol β. J'ajoute que, si l'on veut obtenir, dans ces essais, des résultats précis, il est indispensable de suivre *strictement* le mode opératoire que je propose.

L'acide citrique naturel dans les vins,

Par M. E. Dupont,

Chargé de conférences d'œnologie à l'Ecole d'agriculture de Montpellier.

A la suite du décret du 3 septembre 1907 et des réclamations qu'il a provoquées au sujet de l'emploi de l'acide citrique en vinification, il m'a paru intéressant d'étudier la question de la présence de cet acide dans les vins naturels, ainsi que son évaluation, du moins approximative, par la réaction Denigès.

Cetté réaction, appliquée aux vins de l'Ecole, dès 1900, m'avait donné des résultats plutôt vagues et contradictoires, mais qui me furent expliqués lorsqu'à la suite d'études sur l'acide sulfureux en vinification (1), je fus amené à envisager l'hypothèse du rôle antiseptique de cet agent dans la préservation de certains acides organiques contre l'action bactérienne, pendant la fermentation alcoolique et la conservation du vin.

Depuis, en effet, j'avais reconnu que toutes les observations avaient été faites plusieurs mois après la vinification, et que les vins à réaction positive provenaient de moûts ou de vendanges sulfités.

Je me suis donc proposé de vérifier ces premières observations et de les préciser, par le plus grand nombre possible d'essais méthodiques, effectués sur les vins de l'Ecole, c'est-à-dire sur des vins absolument authentiques.

Tout d'abord, j'ai soumis la méthode Denigès à une vérification destinée à éliminer certaines causes d'erreurs d'interprétation que la nature complexe du vin pouvait faire prévoir, ce qui m'a permis de la considérer comme suffisamment spécifique et sensible, mais sous le bénéfice des observations suivantes :

1° Les vins normaux (à partir de quelques mois d'âge) donnent, après essai, un *brillant parfait*, persistant pendant quelques minutes au moins, puis, par refroidissement, apparaît un louche qui va en augmentant, parfois jusqu'à léger dépôt floconneux ; une deuxième ébullition fait disparaître ce louche et rétablit la limpidité primitive.

2° Les vins sulfités à la cuve ou chauffés peu après fermentation donnent un louche plus ou moins accusé, *net et immédiat*.

3° Les vins citriqués à doses progressives et les solutions aqueuses présentent un caractère identique. La réaction n'est saisissable qu'à partir de 0gr.1 par litre, et le trouble est plus important que précédemment.

Dans les vins 2° et 3°, il y a également augmentation du trouble avec le temps. Par ébullition ultérieure, *persistance du trouble*, qui, s'atténuant légèrement, revient à sa valeur initiale.

Ce trouble particulier, qui ne se forme qu'avec le temps et qui disparaît sous l'influence d'une nouvelle ébullition, ne me semble pas devoir entrer en ligne de compte, sous peine de conclure à tort soit à la présence de doses d'acide citrique exagérées et peu vraisemblables dans les vins naturels. Pour cela, il suffit de faire

(1) DUPONT et J. VENTRE. L'acide sulfureux en vinification, *Progrès agricole*, 1906.

l'observation immédiatement après l'essai ou dans les deux ou trois minutes qui suivent.

C'est dans ces conditions que j'ai examiné 78 vins de la dernière récolte et des récoltes précédentes, comprenant des vins normaux des cépages Aramon, Carignan, Morastel, Cabernet, Alicante-Bouschet, Jacquez et Clairette.

Les vins provenant de ces mêmes cépages ont été sulfités, et j'ai comparé les vins témoins avec les vins sulfités ; mes essais ont porté, pour l'année 1907, sur des échantillons des vins sulfités ou non, chauffés au décuvage.

Enfin, mes essais ont été faits sur des vins citriqués (Clairette surtout) sulfités ou non.

Voici le résumé des résultats que j'ai obtenus :

1° Les vins normaux, à partir de 1905 (il était inutile de remonter plus haut), et les témoins des expériences particulières ont fourni, *sans exception*. une réaction négative.

2° Tous les vins sulfités, ou chauffés immédiatement après décuvage, ont présenté, même les plus vieux, une réaction positive nette, depuis le louche léger jusqu'au trouble floconneux, en général plus marqué dans les vins sulfités, plus faible avec les vins chauffés. Au point de vue du cépage, j'ai presque toujours constaté un trouble plus accusé avec la Clairette et les cépages teinturiers en général (Jacquez surtout), mais cette observation demande à être confirmée.

3° Tous les vins citriqués, quel que soit leur âge, ont présenté une réaction négative pour les témoins, positive avec les vins sulfités, lesquels ont donné, non pas un simple louche, mais toujours un fort trouble, accompagné de précipité floconneux.

Afin de donner plus de sécurité aux déductions que des résultats aussi nets paraissaient justifier, j'ai tenu à les appuyer sur quelques essais.

Tout d'abord, je pensai appliquer la réaction aux moûts de chacun de ces vins, conservés par chauffage, mais je me suis aussitôt aperçu et me suis ensuite assuré de l'action perturbatrice du sucre, qui rendait la réaction négative. J'ai tourné la difficulté en mettant ces moûts en fermentation ; ainsi que je m'y attendais, tous les liquides fermentés ont fourni un louche faible, mais très net.

Je me suis également assuré que l'acide sulfureux restant encore dans les vins sulfités, ne jouait aucun rôle dans la production du louche caractéristique.

Enfin, j'ai appliqué à quelques uns de mes vins, choisis en conséquence, la réaction de Von Pechmann (coloration rouge-

violacé donnée par l'acide acétone-dicarbonique et le perchlorure de fer), rappelée par M. Denigès en 1899 (1) et qu'une note de M. Favrel, de Nancy, publiée dans les *Annales de chimie analytique* (1908, p. 177) m'a remise en mémoire. J'ai obtenu une concordance parfaite entre les deux réactions.

En résumé, bien que ces premiers essais ne possèdent peut-être pas toute la rigueur scientifique qu'on pourrait exiger, je crois pouvoir en tirer les conclusions suivantes :

1° Présence, dans les vins de la plupart des cépages du Midi, d'un corps donnant la réaction Denigès ; la Clairette et le Jacquez paraissent donner la réaction de la manière la plus nette.

2° Disparition de cet élément, après quelques mois au plus (peut-être plus rapidement), dans les vins obtenus et conservés par les moyens ordinaires.

3° Sa préservation, même pendant plusieurs années (5 ans 1/2 pour un Aramon 1902), dans les vins obtenus par sulfitage à la cuve, ou stérilisés par chauffage peu après leur fabrication.

Il semble possible d'attribuer ces deux derniers faits, l'un à l'action physiologique des bactéries, l'autre aux effets antiseptique de l'acide sulfureux ; cette hypothèse s'accorde assez bien, d'une part, avec ce qu'on sait de la physiologie des fermentations et du rôle qu'y jouent les antiseptiques en général, d'autre part, avec le peu de résistance de l'acide citrique aux organismes inférieurs.

Ces conclusions sont, à mes yeux, de nature à expliquer les résultats contradictoires publiés par certains auteurs, notamment par MM. Hubert (2) et Astrue (3). Je suis maintenant persuadé que tous les essais cités comme ayant fourni une réaction positive avec des vins naturels ont été sûrement effectués, soit peu après la fermentation, soit sur des vins chauffés au décuvage, soit encore sur des vins provenant de vendanges sulfitées, soit enfin sur des vins de laboratoire obtenus par fermentation alcoolique pure.

Quant aux réactions négatives fournies par des vins citriqués elles ont été certainement observées sur des vins âgés de quelques mois au moins et obtenus par les procédés ordinaires de vinification ; aucun de ces vins n'avait assurément été sulfité avant fermentation, les vins, dans le cas de sulfitage, étant stérilisés par l'acide sulfureux.

(1) Denigès. Etude sur de nouvelles combinaisons mercurico organiques, *Annales de chimie et de physique.*

(2) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 139.

(3) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 224.

Je ne tiens pas ces expériences pour définitives et me propose de les compléter pendant la période de maturation du raisin et aux vendanges prochaines.

Cependant ces premières constatations permettent d'envisager, entre autres conséquences, celle ci, d'un intérêt tout spécial en ce qu'elle touche à la réglementation actuelle, laquelle, on le sait, limite à 50 gr. par hectolitre la dose d'acide citrique permise.

Étant admis le principe de la conservation de cet acide dans un vin initialement stérilisé, de sa disparition dans un vin normal et surtout malade, il pourrait se produire, en poussant les choses à l'extrême, ce fait assez paradoxal : tandis que, dans le premier cas, l'acide citrique, ajouté dans un but licite, sera décelé plutôt avec majoration sur la dose limite employée, il pourra, dans le second cas, échapper à l'analyse, tout au moins ne donner à la réaction qu'une dose bien inférieure à celle introduite par le fraudeur.

Il y a donc utilité à compléter ces recherches en tenant compte, en même temps que de l'état pathologique du vin, des conditions particulières (sulfitage à la cuve, pasteurisation du vin nouveau dans lesquelles le vin a été obtenu et conservé.

*
* *

Le second problème, non moins intéressant, consistait à voir dans quelle mesure la réaction Denigès peut se prêter à une évaluation de la quantité d'acide citrique existant naturellement dans les vins, ou volontairement ajoutée.

Sur ce point, les instructions officielles ne laissent pas que d'être un peu vagues et incomplètes. J'ai été amené à en vérifier les indications pour mon usage personnel, et je me bornerai à résumer les faits pratiques résultant de mes essais :

1° L'établissement d'une échelle de comparaison avec des solutions pures d'acide citrique, ainsi qu'il est prescrit, donne lieu à une première observation : la proportion de 1/5, indiquée pour le réactif mercurique (2 cc. pour 10 cc. de liquide), trop forte pour les faibles doses, amène une atténuation sensible de la réaction, qui est négative pour la dose de 0gr.1 par litre ; si l'on diminue de moitié le volume du réactif, le louche est rétabli à sa valeur exacte et rendu apparent dès 0gr.1.

2° La réaction n'a pas, dans le vin, la même valeur que dans les solutions pures d'acide citrique. La même échelle, établie avec des vins (naturellement à réaction négative), présente, sur la

précédente, une atténuation considérable du trouble pour les doses correspondantes (environ de moitié). Ce fait, vérifié plusieurs fois et reconnu constant avec des vins de type différent, tient, non au milieu, mais à la réaction elle-même, ainsi que je m'en suis assuré ; l'acide citrique. d'abord engagé dans une combinaison plombique insoluble, lors du traitement à l'oxyde puce, ne serait ensuite que partiellement solubilisé par le sulfate mercurique, soit par décomposition incomplète du citrate de plomb, soit par solubilité insuffisante du citrate de mercure formé ; une partie serait retenue par le filtre.

Cette atténuation de la réaction dans les vins pouvant donner lieu à des erreurs notables dans l'évaluation des doses d'acide citrique, il me paraît préférable d'établir l'échelle de comparaison, non avec des solutions aqueuses, mais avec un vin dont on aura au préalable vérifié la réaction négative.

3° Il y a enfin des réserves à faire quant à la constance absolue de la réaction au point de vue du trouble. caractère cependant indispensable à la rigueur de toute méthode de dosage. J'ai constaté qu'un même vin, à réaction positive, présente assez souvent, dans l'opacité du trouble obtenu, des variations, légères sans doute, mais suffisantes pour ajouter à la difficulté d'une évaluation exacte.

C'est en tenant compte de ces observations que j'ai cherché à me faire une idée approximative de la teneur naturelle des vins en acide citrique ; d'après le degré d'opacité du louche fourni par les vins examinés, la dose ne serait généralement pas inférieure à 0gr.1 par litre, et, dans quelques cas de vins sulfités donnant un trouble floconneux immédiat, elle correspondrait à 0gr.5 au minimum. Ces doses sont bien supérieures à celles indiquées jusqu'ici (quelques centigr. d'après M. Denigès). Je donne ces chiffres sans autre commentaire, très désireux de les voir confirmés ou infirmés par d'autres chimistes.

Détermination indirecte de l'acidité des vins,

Par M. G. Favrel.

On évalue habituellement l'acidité d'un vin en recherchant le nombre de cc. de solution de soude N/10 nécessaires pour en neutraliser un volume connu, en se servant pour cela d'un indicateur intense.

Le virage de l'indicateur s'observe avec une netteté qui dépend à la fois de la nature de cet indicateur et de celle du vin. C'est ainsi qu'avec certains vins fortement colorés, le virage de la phé-

nolphtaléine est quelquefois difficile à saisir ; il arrive même que certains vins blancs donnent, en l'absence de tout indicateur, une coloration rosée lorsqu'ils ont été additionnés d'une quantité de soude notablement inférieure à celle qui serait nécessaire pour obtenir le virage en présence de la phtaléine du phénol. Il est cependant possible, lorsqu'on croit douteuse la valeur de l'acidité trouvée directement, de la contrôler par une détermination indirecte. La méthode est essentiellement basée sur l'observation suivante :

Une solution hydroalcoolique faible (12 à 15°) d'acide benzoïque peut être privée complètement de son acide par agitations répétées avec un volume suffisant d'éther sulfurique. J'ai pu constater, en effet, que, si, après avoir agité une pareille solution d'acide benzoïque, à deux reprises, avec de l'éther, on ajoute de la phénolphtaléine, on obtient toujours le virage par addition d'une goutte de solution de soude N/10. Dès lors, on conçoit que, si l'on ajoute à un volume connu de vin un volume de soude N/10 connu et plus que suffisant pour en opérer la neutralisation, puis la quantité d'acide benzoïque strictement équivalente à la soude, l'acidité du liquide final sera la même que celle du vin. Or, il se trouve que, dans les expériences que j'ai faites, si l'on agite à deux reprises ce liquide complexe avec de l'éther, il suffit ensuite de lui ajouter une goutte de solution de soude N/10 pour obtenir le virage en présence de la phénolphtaléine. De là on doit conclure que l'éther séparé a une acidité (1) qui est la même que celle du vin mis en expérience. Il est dès lors bien facile de l'évaluer exactement, puisqu'on n'est plus gêné par la matière colorante.

Pour appliquer ces observations à l'évaluation de l'acidité d'un vin, on opère comme suit :

1° *Détermination de la quantité d'acide benzoïque équivalente à 20 cc. de solution de soude N/20.* — Un poids connu d'acide benzoïque est introduit dans un vase de Bohême avec 25 cc. d'alcool à 90° et 2 gouttes de solution de phénolphtaléine ; on l'additionne de soude N/20 jusqu'à virage ; soit n le nombre de cc. de soude N/20 ainsi employés pour un poids p d'acide benzoïque ; le poids de cet acide correspondant à 20 cc. de cette même solution alcaline est évidemment égal à $\frac{p \times 20}{n}$; soit p'. On pèse alors

(1) Cette acidité est due en presque totalité à l'acide benzoïque et, pour une très faible portion, à des acides faibles qui sont contenus dans le vin et que l'acide benzoïque déplace de leurs combinaisons salines.

un poids p' d'acide benzoïque, et, en opérant comme précédemment, on doit, si l'opération antérieure a été bien faite, obtenir la neutralisation au moyen de 20 cc. de solution alcaline N/20.

2° *Détermination de l'acidité d'un vin.* — On introduit dans un entonnoir à boule et à robinet 10 cc. de vin privé d'acide carbonique ; on ajoute 20 cc. de solution de soude N/20, puis le poids p' d'acide benzoïque qui a été reconnu nécessaire une fois pour toutes pour les saturer (1). Le tube à boule est alors fermé par un bouchon de liège et vivement agité pendant quelques secondes, puis le contenu est additionné de 40 cc. d'éther sulfurique neutre au tournesol ; on agite de manière à ne pas produire d'émulsion ; après repos, l'éther est séparé, et le liquide sous-jacent est de nouveau agité, avec les mêmes précautions, avec 40 cc. d'éther ; les solutions éthérées sont alors réunies et évaporées au bain-marie dans les conditions suivantes : elles sont introduites dans un ballon à fond rond de 250 cc. au moins, qui est relié à un réfrigérant ; le fond du ballon doit juste toucher le bain-marie, qui contient de l'eau à 70° ; en opérant ainsi, on distille l'éther sans provoquer son ébullition ; lorsqu'il ne reste plus dans le ballon que le quart du volume primitif environ, la distillation est arrêtée, et le contenu du ballon est versé dans un cristallisoir de 12 centim. de diamètre ; l'évaporation est terminée rapidement à basse température en agitant le récipient. Le ballon qui a contenu la solution éthérée est lavé d'abord avec 10 cc., puis avec 5 cc. d'alcool à 90°, et l'alcool de lavage est à chaque fois versé dans le cristallisoir ; il suffit alors d'ajouter dans ce dernier 2 gouttes de phénolphtaléine et de la soude N/20 jusqu à virage , soit n cc..

L'acidité de 10 cc. de vin est alors $n \times 0{,}00245$.

Les nombres ainsi trouvés concordent très sensiblement avec ceux trouvés directement par la méthode à la phénolphtaléine. J'ai toujours constaté, de plus, que le liquide épuisé à l'éther virait nettement en présence de la phénolphtaléine par addition d'une goutte de solution de soude N/20 ou deux au plus. J'ajoute que ces essais ont porté sur 50 vins différents et que je n'ai jamais constaté d'écart sensible entre les résultats fournis par cette méthode et ceux qu'on obtient par la méthode ordinairement employée.

En résumé, il paraît possible de déterminer indirectement avec

(1) Il est bon, afin d'éviter toute perte d'acide benzoïque, de l'introduire dans le tube à boule au moyen d'un entonnoir ; on détache les quelques parcelles qui y restent adhérentes en le lavant à deux reprises avec 1 cc. d'éther.

exactitude l'acidité d'un vin sans être gêné par la matière colorante, tout au moins lorsque le vin est normal.

Je terminerai en faisant remarquer qu'on n'obtient des résultats exacts avec cette méthode qu'à condition de ne négliger aucune des précautions précédemment indiquées, particulièrement celles relatives à l'évaporation de la solution éthérée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode de séparation de la silice et de l'anhydride tungstique. — M. Ed. DEFACQZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 22 juin 1908). — La méthode que décrit M. Defacqz repose sur le principe suivant : la silice, chauffée à une température de 600 à 900°, n'est pas réduite par l'hydrogène et ne donne, à cette température, aucune combinaison avec le chlore, tandis que, dans les mêmes conditions, l'anhydride tungstique est ramené par l'hydrogène à l'état d'oxydes inférieurs, et même de métal, et transformé par le chlore en hexachlorure ou en oxychlorure.

On place le mélange de silice et d'anhydride tungstique dans une nacelle qu'on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène ; lorsque la réduction est totale, la nacelle est introduite dans un tube en verre recourbé et disposé de manière à condenser les produits volatils de la réaction ; on chauffe au rouge dans un courant de chlore très sec ; il se forme, lorsque l'appareil est purgé d'air et si la réduction de l'anhydride tungstique a été complète, un mélange d'hexachlorure et d'oxytétrachlorure reconnaissable à ses aiguilles de couleur rouge rubis ; si ces conditions ne sont pas remplies, c'est un mélange d'oxychlorure rouge et d'oxychlorure jaune qui se dépose Les récipients dans lesquels se sont condensés les produits volatils (chlorures et oxychlorures) sont traités par l'eau ammoniacale, et l'on dose le tungstène dans les eaux de lavage par les procédés connus.

La nacelle contient la silice ; on la pèse après en avoir chassé le chlore en la chauffant à l'air ou mieux dans l'hydrogène. Pour s'assurer de sa pureté, il faut qu'elle soit absolument blanche, ainsi que la nacelle ; de plus, si on la traite par le bisulfate de potasse fondu, elle ne doit pas donner les réactions colorées caractéristiques des combinaisons tungstiques.

Cette méthode permet de séparer deux composés oxygénés lorsque l'un de ces composés est réductible par l'hydrogène et que le corps qui résulte de cette réduction est susceptible de fournir avec le chlore un chlorure volatil.

Dérivés colorés du cyanogène ; verts de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium. — M. D. MONTEIL (*Bulletin commercial* du 31 juillet 1908). — *Vert de ferrocyanure de potassium.* — Ce colorant, d'un prix minime et de préparation facile, s'obtient en chauffant au bain-marie à 100°, dans 500 gr. d'eau distillée :

Ferrocyanure de potassium.	1 molécule.
Acide borique	3 —

On voit le mélange se colorer en vert pâle, et il se forme un précipité assez abondant ; on ajoute :

Acide picrique	1 molécule.

La teinte se fonce de plus en plus, et la masse se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau. Par refroidissement, il se forme des cristaux vert foncé, brillants.

Propriétés. — Le vert de ferrocyanure, assez soluble dans l'eau, se dissout assez mal dans l'alcool et est insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Il résiste mal aux alcalins, qui le décomposent. Les acides, et principalement AzO^3H, en séparent du bleu de Prusse, qui surnage des cristaux verts plus pâles et brillants.

C'est ce qui semblerait faire croire que le vert de ferrocyanure ne serait pas bien défini au point de vue chimique.

Les expériences de l'auteur paraissent indiquer qu'il s'agit d'un mélange dans lequel le bleu de Prusse est bien dissimulé. Il pense que la réaction des produits ci-dessus indiqués donnerait, en définitive, des cristaux de boropicrate de potasse, retenant le ferrocyanure de fer.

Usages. — Malgré sa composition mal définie, le vert de ferrocyanure pourrait remplacer les sels de cuivre usités comme couleurs, et surtout l'acétoarsénite de cuivre. Il serait aussi moins cher que le vert de malachite.

On peut teindre avec ce colorant la laine et le coton, ainsi que d'autres tissus, mais, si l'on veut mordancer, il est impossible de se servir d'un sel de fer, qui ramènerait la couleur au bleu de Prusse, et il ne resterait plus une trace de vert.

Les tissus teints ont une couleur verte assez pâle.

Sur le bois, la teinte est plus foncée.

En tous cas, le vert de ferrocyanure ne semble pas toxique et serait, par suite, d'un emploi très facile.

Remarque. — Dans cette préparation, on peut remplacer le trinitrophénol par le phénol mononitré, et, dans ce cas, la couleur est encore plus intense.

Les phénols non nitrés donnent des verts beaucoup plus pâles.

Vert de ferricyanure de potassium. — Cette matière colorante s'obtient dans des conditions identiques à la préparation du produit précédent, savoir :

Ferricyanure de potassium . . . . 1 molécule.
Acide borique . . . . 3 —

On chauffe dans 500 gr. d'eau au bain-marie à 100° ; il se forme un précipité plus foncé et plus intense.

En ajoutant :

Acide picrique . . . . 1 molécule.

on remarque que le mélange devient plus soluble. Cependant la solubilité est moindre que celle du ferrocyanure. La teinte est vert-noirâtre très foncée. Par refroidissement, on obtient des cristaux plus agglomérés, très brillants, formant des sortes d'écailles d'un éclat beaucoup plus vif que le vert de ferrocyanure de potassium.

Propriétés. — Le vert de ferricyanure de potassium est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine ; il résiste mal aux alcalis ; les acides n'en séparent pas du bleu de Prusse, mais, à mon avis, la décomposition doit fournir du ferricyanure ferrique, qui, bien disséminé dans les cristaux de boropicrate de potasse, constituerait le vert de ferricyanure.

Usages. — Le vert de ferricyanure serait assez avantageux aussi. La teinte fournie est beaucoup plus foncée et tire sur le vert-noirâtre, par exemple sur le bois. Les étoffes et les tissus se colorent en vert-olive. On ne peut mordancer qu'à l'alun, car les sels de fer décomposent la couleur (et cependant, dans ce cas, il n'y a pas formation de bleu de Prusse).

Il n'est pas toxique.

Remarques générales. — Dans la préparation de ces deux produits, la concentration des liqueurs est assez importante. Les solutions trop étendues et chauffées trop longtemps finissent par altérer le vert formé et donnent un abondant précipité rougeâtre, sans doute de borate de fer ou de picrate de fer.

Aussi est-il nécessaire de n'employer, pour les quantités ci-dessus indiquées, que 500 gr. d'eau environ, 800 gr. au maximum.

N. B. — L'auteur a essayé d'obtenir les mêmes réactions directement avec le bleu de Prusse, l'acide borique et l'acide picrique, unis à la potasse. Le produit obtenu n'est pas du tout le même ; il est beaucoup moins soluble, et le bleu de Prusse y est mal dissimulé.

Sur la recherche du bacille de Koch dans les liquides organiques par le procédé chorl: imétrique, — M. le Dr Ch. Mongour (*Journal de médecine de Bordeaux* du 15 mars 1908). — Pour rechercher le bacille de Koch dans les différents liquides organiques, les procédés dont on dispose en clinique sont infidèles ou peu pratiques. Les procédés

par examen direct donnent des résultats discordants ; il faut faire de nombreuses préparations pour aboutir, le plus souvent, à un résultat négatif, qui ne solutionne rien.

Les procédés par sédimentation après homogénéisation des liquides organiques sont très longs ; les procédés par précipitation mécanique nécessitent un centrifugeur puissant, une installation de laboratoire qui n'est pas à la portée de tous.

Pour cette recherche du bacille de Koch, M. Couratte-Arnaude a imaginé un procédé fort ingénieux et véritablement pratique, dont il a fait le sujet de sa thèse inaugurale (Thèse de Bordeaux, janvier 1908). Rapide et pratique, il ne nécessite aucun outillage spécial.

Ce procédé a une dénomination barbare : procédé *chorisimétrique per ascensum.* Il est ainsi nommé parce qu'il utilise la propriété que possède l'éther de séparer (χώρισις, séparation) le bacille de Koch des liquides dans lesquels il se trouve et de l'entraîner avec lui dans son ascension.

Le terme *chorisimétrique* a été appliqué pour la première fois par M. Denigès à une méthode de dosage dont le principe est le suivant : provoquer, par l'addition d'un réactif soit physique, soit chimique, dans une solution donnée, la séparation d'un liquide non miscible au reste du mélange. Selon que le liquide à mesurer occupe la partie supérieure ou inférieure, la méthode est dite *per ascensum* ou *per descensum.*

Le *procédé Couratte* est applicable dans tous les cas où il s'agit de rechercher le bacille de Koch au sein des crachats, des matières fécales ou des liquides spontanément ou non spontanément coagulables. Il comporte une série d'opérations toutes fort simples :

Premier temps. — Homogénéiser le crachat.

Crachats	10 cc.
Eau distillée	100 —
Lessive de soude . . .	X gouttes

Porter le mélange à l'ébullition, en ayant soin d'agiter constamment au moyen d'une baguette de verre dans une capsule en porcelaine ; s'arrêter au moment où le liquide obtenu est homogène et cesse d'être filant.

Deuxième temps. — Verser le liquide refroidi dans une boule à décantation et l'agiter avec de l'éther sulfurique, après addition d'acide acétique en excès.

Observer alors l'ascension du coagulum formé par l'acide acétique à la partie supérieure du liquide à examiner ; il est immédiatement en contact avec la couche d'éther surnageante.

Troisième temps. — Dissoudre ce coagulum à l'aide de la lessive de soude. Les bacilles se séparent du milieu qui les tenait en suspension.

Quatrième temps. — Au bout d'un quart d'heure environ, tous les bacilles se trouvent réunis sous forme d'une mince pellicule immédiatement au-dessous de la couche d'éther.

Il est alors facile de les recueillir sur une lame en ouvrant lentement le robinet de l'intérieur de l'appareil.

Ce procédé, que M. le professeur de Nabias a utilisé pour la recherche du bacille de Koch dans les matières fécales, est essentiellement pratique, grâce à sa rapidité et à la simplicité de sa technique (1).

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'ammoniaque dans les eaux. — M. LAMBOTTE. (*Journal de pharmacie d'Anvers* du 31 mars 1908). — Ce procédé est basé sur l'emploi du réactif de Nessler, mais il utilise les précipités qu'il produit avec les sels contenus dans les eaux et la propriété qu'ont ces précipités d'entraîner avec eux la coloration que donne le réactif de Nessler en présence de l'ammoniaque. Lorsque ces sels font défaut, M. Lambotte pourvoit à cette insuffisance ; lorsqu'ils sont trop abondants, il s'en débarrasse.

L'entraînement de la coloration jaune par les précipités a pour résultat de rendre plus sensible la réaction, puisque la matière colorante se concentre dans un petit précipité.

Pour recueillir le précipité, M. Lambotte se sert d'une centrifugeuse.

Il divise les eaux en 4 catégories : 1° les eaux très dures et non ferrugineuses ; 2° les eaux moyennement dures et non ferrugineuses ; 3° les eaux douces et non ferrugineuses ; 4° les eaux ferrugineuses.

1° Les eaux très dures sont traitées comme les eaux ferrugineuses, surtout si elles sont très faiblement ammoniacales.

2° Les eaux moyennement dures sont celles dont le degré hydrotimétrique est inférieur à 30 et qui donnent à la centrifugeuse un culot de 1 à quelques millimètres d'épaisseur. Ces eaux sont traitées directement par le réactif de Nessler ; il se forme un précipité floconneux, qu'on centrifuge. En présence de l'ammoniaque, on obtient un culot variant du jaune au brun ; en l'absence de l'ammoniaque, le culot est blanc.

M. Lambotte a contrôlé les résultats de ses expériences en préparant des solutions de sulfate de chaux, de chlorure de calcium, de bicarbonate de chaux et de bicarbonate de magnésie, et une solution renfermant ces quatre sels. Les cinq solutions ont été

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1906*, p. 15.

traitées par le réactif de Nessler ; les précipités ont été centrifugés, et les culots n'étaient nullement colorés en jaune. Après addition d'une minime quantité d'ammoniaque dans ces solutions, M. Lambotte a obtenu des précipités jaunes.

3° Pour les eaux douces non ferrugineuses, donnant un précipité très faible, il faut les salifier en additionnant 10 cc. de ces eaux de quelques gouttes d'une solution de chlorure de calcium au dixième. Dans ce cas, on ajoute d'abord le réactif de Nessler et postérieurement la solution de chlorure de calcium, après quoi on centrifuge.

4° Si l'eau est ferrugineuse, on la débarrasse du fer qu'elle contient ; on en prend 150 cc., qu'on additionne de 1 cc. d'une solution de carbonate de soude à 50 p. 100 et de 1/2 cc. de soude caustique à 50 p. 100 ; on agite, et l'on filtre après un repos de deux heures. On a alors une eau douce, qu'on additionne de chlorure de calcium comme il a été dit pour les eaux douces, mais en opérant avec précaution, afin de ne pas obtenir un précipité trop abondant, ce qui nuirait à la sensibilité de la réaction.

La technique du dosage consiste donc à comparer, non les liquides, mais les culots obtenus par la centrifugation des précipités. La quantité d'eau traitée est de 10 cc. Les culots sont comparés à des culots obtenus en faisant agir le réactif de Nessler sur des solutions de chlorure de calcium dans l'eau distillée, additionnées de quantités connues d'ammoniaque (1 milligr., 1/2 milligr., 1/4 de mil., 1/10 de mil., 1/20 de mil., 1/40 de mil et 1/100 de milligr. par litre), puis de réactif de Nessler. Les types ainsi obtenus sont renfermés dans des tubes de centrifugeuse à fond bien rétréci, fermés avec des bouchons paraffinés pour éviter les colorations dues au liège ; de plus, le liquide des tubes est recouvert d'une légère couche de vaseline liquide destinée à éviter le contact de l'air.

Avec	1 milligr.	d'ammoniaque par	litre la couleur	du calot	est rouge-acajou vif.
—	1/2	—	—	—	rouge-orangé.
—	1/4	—	—	—	jaune foncé.
—	1/10	—	—	—	jaune franc.
—	1/20	—	—	—	jaune de plus
—	1/40	—	—	—	en plus
—	1/100	—	—	—	pâle.

Lorsque le précipité que donne une eau quelconque est jaune et qu'il est difficile de comparer avec un des types, au lieu de 10 cc. d'eau, on en prend 100 cc., qu'on additionne de chlorure de calcium et de réactif de Nessler ; on attend la formation du précipité ; on recueille celui-ci avec 10 cc. de liquide et l'on centrifuge. En opérant ainsi sur une eau contenant 1/10 de milligr. d'ammoniaque par litre, on obtient la coloration rouge-acajou vif que donne l'eau qui en contient 1 milligr.

Dosage du manganèse dans les eaux potables. M. ERNYEI (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 53). — La méthode proposée par l'auteur repose sur la propriété que possèdent les sels de manganèse d'être oxydés par les persulfates en solution acide et en présence des sels d'argent ; on dose le permanganate formé par la méthode iodométrique. Il faut employer le persulfate de potassium exempt de persulfate d'ammonium, attendu qu'avec le persulfate d'ammonium il se formerait, à côté du sulfate d'ammonium, de l'acide azotique, qui gênerait le dosage de l'iode mis en liberté.

Pour purifier le persulfate de potassium, on en dissout 150 gr. dans 1 litre d'eau avec 15 gr. de potasse hydratée ; on chauffe à 60°, et l'on filtre sur de l'ouate. Le persulfate de potassium est lavé à l'eau distillée et séché.

Le dosage du manganèse dans l'eau est effectué de la manière suivante : on prend 100 cc. d'eau, qu'on additionne de 5 cc. de SO^4H^2 à 30 p. 100 ; on ajoute une quantité de solution de sulfate d'argent un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter le chlore (si l'eau contient peu de chlore, on peut se servir d'une solution de nitrate d'argent) ; on ajoute 1 à 2 gr. de persulfate de potassium ; on fait bouillir pendant 20 minutes ; après refroidissement, on ajoute un peu d'iodure de potassium ; on dose l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium N/100 en présence de quelques gouttes de solution d'amidon, et l'on s'arrête lorsque disparaît la coloration bleue. L'iodure d'argent qui est en suspension dans la liqueur ne gêne pas la fin de la réaction.

Si l'eau contient du fer, on commence par l'acidifier avec l'acide sulfurique, et l'on ajoute assez d'oxyde de zinc pour qu'une partie de ce corps se dépose sans se dissoudre.

Nouvelle réaction de l'antipyrine. — M. F. A. STEENSMA (*Pharmaceutisch Weekblad*, 1907, n° 36). — L'auteur caractérise l'antipyrine à l'aide du réactif dont voici la formule :

Paradiméthylamidobenzaldéhyde . .	1 gr.
Acide chlorhydrique (25 p. 100) . . .	5 cc.
Alcool absolu q. s. pour.	100 —

On prend quelques gouttes de ce réactif, à l'aide duquel on dissout l'antipyrine dans une capsule de porcelaine à fond rond, et l'on évapore à siccité ; il se forme une tache rouge au fond de la capsule.

Si l'on ne dispose que d'une très faible quantité d'antipyrine, on emploie très peu de réactif, qu'on dilue avec un volume égal d'alcool absolu. Avec une très petite quantité d'antipyrine, on peut obtenir un anneau rouge et non une tache. On peut ainsi décéler jusqu'à 1/1.000 de milligr. d'antipyrine.

Si l'on veut rechercher l'antipyrine dans une solution aqueuse, on agite celle-ci avec du chloroforme, qui dissout l'antipyrine; on décante la liqueur chloroformique, qu'on évapore à siccité, et l'on opère ensuite comme précédemment.

Le pyramidon ne donne pas la même réaction ce qui permet de reconnaître la présence de l'antipyrine dans cette substance.

La salipirine et l'acétopyrine se comportent comme l'antipyrine.

Réactions de la scopolamine ou hyoscine. — M. C. REICHARD (*Pharm. Centralh.*, 1907, 48, p. 659). — Le bromhydrate de scopolamine en poudre fine, mélangé avec SO^4H^2, prend une coloration noirâtre ; si l'on chauffe légèrement, le mélange devient bleu-ciel Lorsqu'on met le bromhydrate de scopolamine en présence du chlorure de cuivre avec un peu d'eau, il se forme sur le bord, au bout d'un temps assez long, une zone rougeâtre ; si l'on fait digérer le mélange avec HCl à froid, il en résulte une solution verte, qui devient ensuite vert jaunâtre ; en chauffant, la coloration devient vert-rougeâtre, puis jaune au bout de 24 heures. Si l'on chauffe avec de l'arséniate de soude et HCl, il se produit une faible coloration jaunâtre, et il se dégage en même temps une forte odeur de sang. La même odeur se dégage si l'on chauffe avec une solution alcaline de chlorure de zinc, ou avec BaO^2 et de l'eau. Avec le bichromate de potasse et SO^4H^2, il se produit une coloration bleue intense, devenant vert foncé au bout de quelques minutes. En chauffant avec le molybdate d'ammoniaque et HCl, il se produit une coloration d'abord jaune, puis bleue. Avec SO^4H^2, la coloration bleue se produit déjà à froid. En chauffant avec le persulfate d'ammonium et l'eau, le bord se colore en jaune ; en chauffant fortement, il se produit une masse vert-noirâtre. Par dessiccation en présence de naphtol et HCl à 25 p. 100, le résidu se colore en jaune à froid par la lessive de potasse et en vert à chaud. Traité par un petit cristal de ferrocyanure de potassium et de l'eau, le résidu sec se colore en bleu par HCl; par évaporation en présence de KOH, il se colore en jaune. Si l'on emploie le ferricyanure de potassium, HCl donne un liquide vert clair, qui devient vert foncé au bout de quelques heures et qui se colore en jaune par KOH.

N. B.

Dosage de l'ecgonine dans la coca de Java. — M. GRESHOFF (*Pharmaceutisch Weekblad*, 1907, n° 32). — On sait que la valeur des feuilles de coca dépend de la quantité d'ecgonine qu'elles renferment. En outre de l'ecgonine, les feuilles de coca renferment des alcaloïdes formés d'un mélange de cinnamyl-cocaïne et de benzoyl-cocaïne, qui, dans la fabrication

industrielle de la cocaïne, sont d'abord transformées en ecgonine, qui est elle-même transformée ultérieurement en cocaïne ou benzoyl-méthylecgonine.

Le procédé de dosage que propose l'auteur consiste à faire bouillir pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, les alcaloïdes totaux, préalablement pesés, avec 30 fois leur poids d HCl dilué et un égal volume d'eau ; après refroidissement, on filtre ; on agite le filtratum à deux reprises différentes avec un volume égal d'éther ; on évapore ensuite la liqueur éthérée à siccité, et l'on pèse le résidu.

Analyse d'un bitter. — M. G. MORPURGO (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1907, p. 262). — Le liquide est d'un rouge brun, limpide, d'une odeur alcoolique et d'une saveur amère agréable. Il donne, par son mélange avec une proportion quelconque d'eau ordinaire, un liquide limpide jaune-brun.

Analyse sommaire :

Densité.	0,942052 à 15 degrés.
Alcool éthylique	49,29 p. 100 en volume.
— —	41,80 — en poids.
Extrait organique. . . .	1,484 pour 100.
Matières minérales . . .	0,042 —
Eau et produits volatils . .	56,674 —

Composition de l'extrait par litre :

Matières extractives indifférentes	8gr.140
Substances réductrices (en sucre interverti) .	4 — 800
Matière extractive précipitée par l'alcool . .	0 — 8176
Matières résineuses	0 — 0500
— alcaloïdiques.	0 — 0100
Acides végétaux (en acide tartrique) . . .	0 — 5600
Gentiopicrine	0 — 210
Acide chrysophanique.	0 — 1890
Emodine	0 — 046

Ne contient ni aloès ni produits drastiques.

A. D.

Recherche et dosage de la lanoline dans les savons. — M. K. BRAUN (*Pharmaceutical Journal*, 1907, I, p. 807). — Dissoudre dans l'eau 10 gr. de savon ; ajouter une solution concentrée de chlorure de calcium et recevoir le précipité sur un filtre ; ce précipité, après avoir été desséché à 60°, est épuisé par l'éther acétique dans un appareil de Soxhlet. Un savon préparé avec 5 p. 100 de lanoline a cédé au dissolvant 6,75 p. 100. A. D.

Falsification de la santonine. — M. V. LUCCHINI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1908, p. 7). — On trouve dans le commerce, depuis un an environ, de la santonine falsifiée avec de l'acide citrique. Cette santonine a une saveur acide, fond à 105° au lieu de 170°, point de fusion normal, et donne la réaction de Pinerua caractéristique de l'acide citrique. A. D.

Moyen de reconnaître de petites taches de sang. — M. COWIE (*American Journal of medicinal science*, 1907, p. 408). — L'auteur propose la méthode suivante, qu'il considère comme très sensible, aussi bien avec les taches fraîches qu'avec les taches sèches; on découpe avec des ciseaux la partie du linge sur laquelle se trouve la tache; on la mouille avec 2 à 10 gouttes d'eau, suivant la grandeur de la tache, et l'on frotte avec une baguette de verre; on ajoute de 2 à 10 gouttes d'acide acétique, et l'on mélange avec précaution; on traite le liquide obtenu par 1 ou 2 cc. d'éther; on ajoute à la liqueur éthérée quelques fragments de résine de gaïac et 20 à 30 gouttes d'essence de térébenthine; si la tache est une tache de sang, il se développe une couleur bleue, qui persiste pendant cinq minutes, pour disparaître ensuite progressivement.

Il faut avoir soin de n'ajouter ni trop d'eau ni trop d'éther, afin de ne pas diluer à l'excès l'hémoglobine.

Titrage de l'essence d'eucalyptus. — (*Apotheker Zeitung*, 1907, p. 906). — La valeur d'une essence d'eucalyptus dépend de sa teneur en cinéol (eucalyptol), et les méthodes employées pour doser ce corps (méthode à l'acide bromhydrique et à l'acide phosphorique) ne donnent pas toujours de bons résultats. On peut recourir au procédé suivant, qui utilise la propriété que possède l'eucalyptol de former avec la résorcine un produit d'addition de composition constante, soluble dans une solution concentrée de résorcine. On prend 10 cc. d'essence, qu'on introduit dans un ballon à col gradué de 100 cc. avec une quantité de solution aqueuse de résorcine à 50 p. 100 suffisante pour remplir le ballon aux 4/5; on agite pendant 5 minutes; on complète 100 cc. avec la solution de résorcine, et l'on frappe le ballon pour faire remonter dans le col les gouttelettes d'essence qui adhèrent aux parois; on lit sur l'échelle le volume de l'essence non dissoute; la différence entre ce volume et 10 cc. représente le volume du cinéol qui s'est combiné avec la résorcine et qui s'est ensuite dissous dans la solution de résorcine. Si l'essence est riche en cinéol, on la dilue avec son volume d'essence de térébenthine et l'on double le résultat obtenu.

Il est important d'attendre que la solution de résorcine soit devenue limpide avant de lire le volume de l'essence.

La résorcine peut être régénérée en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans la solution, afin de volatiliser l'eucalyptol ; on évapore ensuite la solution.

Essai de la résine de jalap. — M. DEER (*Apotheker Zeit.*, 1907, p. 861). — Le procédé que propose l'auteur consiste à prendre 1gr. de résine, qu'on additionne de 10gr. d'éther exempt d'alcool ; après 6 heures de contact, durant lesquelles on agite fréquemment, on filtre, et on lave à l'éther le résidu qui reste sur le filtre. Si l'on évapore les liqueurs éthérées, le résidu obtenu ne doit pas dépasser 0 gr. 10 ; ce résidu est insoluble dans l'ammoniaque. même à chaud.

Quant à la portion restée sur le filtre, on la sèche au bain-marie ; en l'additionnant de 5cc. d'ammoniaque, à une température de 30 à 40°, on obtient une solution limpide, qui, diluée de son volume d'eau et saturée par l'acide acétique, ne se trouble qu'au bout d'un certain temps.

Pour constater la présence de la colophane ou de la résine de gaïac dans la résine de jalap, on prend 0gr.20 de cette dernière, qu'on dissout dans 2cc. d'acide acétique cristallisable ; on ajoute 1 goutte de SO^4H^2, qui donne une coloration rose en présence de la colophane et verte en présence de la résine de gaïac. Si la résine de jalap contient plus de 10p.100 de colophane, la coloration devient rouge-sang.

Essence de santal. — MM. PARRY et BENNETT (*Chemist and Druggist*, 1907, II, p. 19). — L'essence préparée dans de bonnes conditions doit répondre aux caractères suivants :

Densité	0,975 à 0.982.
Pouvoir rotatoire .	— 16° à — 20°.
Indice de réfraction.	supérieur à 1,5030.
Santalol	minimum 90 p. 100.
Ethers en acétate .	4 à 6,5 p. 100.

Elle doit être soluble dans 5 volumes d'alcool à 70°.

Le pouvoir rotatoire des deux premières distillations fractionnées à 10 p. 100 ne doit pas être inférieur à — 16°. A. D.

Alcool amylique. — M. TSALAPATANI (*Merk's Report*, 1908, p. 44). — On peut déceler la présence de 2 à 3 p. 100 d'alcool amylique en chauffant 5 cc. de la substance dans laquelle on recherche ce corps avec quelques centigrammes de tétrachloroquinone ; on obtient à chaud une coloration rouge-orangé, et, par refroidissement, un dépôt cristallin de meme couleur.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Cours d'analyse quantitative des matières minérales, par A. MEURICE, ingénieur chimiste, professeur et directeur de l'Institut de chimie pratique de Bruxelles. 1 vol. de 830 pages, avec 62 figures (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix du vol. cartonné, 30 fr. — M. Meurice, qui professe depuis 15 ans un cours d'analyse chimique quantitative des matières minérales à l'Institut chimique de Bruxelles, a réuni, dans ce volume, les diverses matières de son enseignement.

L'ordre qu'il a adopté est basé sur l'enchaînement des méthodes et l'importance industrielle des substances examinées. Pour les liqueurs titrées, l'auteur a cru utile d'en indiquer les formules en atomes et en équivalents, estimant que le chimiste doit connaître ces deux modes de notations. Les compositions centésimales citées ont été calculées à l'aide des poids atomiques, tels qu'ils ont été arrêtés par la Commission internationale de Berlin en 1902.

L'auteur traite successivement de l'analyse des combustibles, des gaz, des eaux d'alimentation de chaudières, des calcaires (chaux, ciments, mortiers, produits réfractaires, sables), des minerais de fer, de manganèse, de chrome, de tungstène, de titane, des fontes, fers et aciers, des minerais de cuivre, de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, de mercure, de nickel, de cobalt, d'argent, d'or, de platine, des alliages, du soufre, du graphite, des terres rares, du vanadium, du tantale, de l'uranium, etc.

L'ouvrage de M. Meurice, fruit d'une longue expérience, rendra de grands services aux chimistes, aux ingénieurs, aux industriels, par suite du grand nombre de méthodes analytiques qui y sont décrites, des exemples caractéristiques qui y sont indiqués et des tableaux numériques qui le complètent.

La consommation des chaudières à vapeur et l'économie de combustibles, par SIDERSKY (Gauthier-Villars, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, et Masson, 120, boulevard Saint-Germain, Paris). — Ce livre, que vient de publier M. Sidersky, fait partie de la collection des aide-mémoire de l'Encyclopédie Léauté. Il a pour but de montrer aux industriels combien il est important de contrôler la marche de leurs chaudières, afin de voir s'il est possible d'économiser du combustible. Afin de faciliter ce contrôle, l'auteur donne, dans son ouvrage, tous les renseignements relatifs à la production économique de la vapeur, aux pertes de chaleur, au contrôle de la chaufferie et aux appareils nécessaires pour l'organisation de ce contrôle. Il expose les méthodes usitées pour le calcul des rendements et des pertes, et il les fait suivre d'un extrait des normes internationales, fort peu connues en France. Enfin, dans un dernier chapitre, il indique les améliorations possibles des méthodes de chauffage. Dans les annexes, il reproduit le nouveau règlement pour les chaudières à vapeur du 9 octobre 1907, ainsi que plusieurs tableaux numériques que les industriels ont intérêt à consulter.

Nouveau guide du parfumeur, par DURVELLE. 1 vol. de 439 pages (H Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins). — L'auteur publie une deuxième édition de son volume. Celui-ci est divisé en deux parties : *Parfums naturels* et *Parfums synthétiques*. Dans la première partie, après avoir donné des renseignements sur les principales matières premières utilisées en parfumerie et indiqué le mode de préparation des eaux aromatiques et des extraits, l'auteur donne un grand nombre de formules et de recettes pour les extraits composés, les eaux de toilette, les cosmétiques, les eaux et pâtes dentifrices, les huiles, les teintures pour cheveux, les savons, etc.

La deuxième partie est consacrée aux parfums synthétiques, dont l'emploi en parfumerie commence à prendre une grande importance. L'auteur donne d'excellents renseignements pour l'emploi de ces derniers.

En résumé, ce volume est de nature à intéresser les chimistes et les praticiens.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse, avril 1908, 2e série, n° 7. — Ce Bulletin est divisé, comme les précédents, en trois parties : la première (travaux scientifiques) contient une étude sur le partage des produits odorants de la plante et une note sur l'essence de sauge sclarée.

La deuxième partie est une revue industrielle donnant des renseignements sur les marchés des diverses essences.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

Etude sur le dosage pondéral du phosphore dans les fers, fontes et aciers, sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, par G. CHESNEAU. Une brochure, extrait de la *Revue de métallurgie* de mai 1908.

Influence of benzoic acid and benzoates on digestion and health, par H.-W. WILEY : 1 brochure de 150 pages (U. S. Department of agriculture, Washington).

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Loi complétant l'article 11 de la loi sur les fraudes et donnant aux Syndicats le droit de provoquer l'application de cette loi. — Art. 1er. — Le troisième paragraphe de l'article 11 de la loi du 1er août 1905 commençant ainsi : « 2° Les inscriptions et marques... » est complété ainsi qu'il suit :

« La définition et la dénomination des boissons, denrées et produits conformément aux usages commerciaux, les traitements licites dont ils pourront être l'objet en vue de leur bonne fabrication ou de leur conservation, les caractères qui les rendent impropres à la consommation, la délimitation des régions pouvant prétendre exclusivement

aux appellations de provenances des produits. Cette délimitation sera faite en prenant pour bases les usages locaux constants. »

Art. 2. — Tous Syndicats, formés conformément à la loi du 21 mars 1884 pour la défense des intérêts généraux de l'agriculture et de la viticulture ou du commerce et trafic des boissons, eaux de-vie naturelles, alcools de fruits, denrées alimentaires produits agricoles, engrais, produits médicamenteux, marchandises quelconques, pourront exercer, sur tout le territoire de la France et des colonies, les droits reconnus à la partie civile par les articles 182, 63, 64, 66, 67 et 68 du Code d'instruction criminelle, relativement aux faits de fraudes et falsifications prévus par les lois en vigueur, ou recourir, s'ils le préfèrent, à l'action ordinaire devant le tribunal civil, en vertu des articles 1382 et suivants du Code civil.

Fait à Paris, le 5 août 1908.
A. FALLIÈRES.

Décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application aux bières de la loi sur les fraudes. — Le Président de la République française,

Sur le rapport des ministres de la Justice, de l'Intérieur, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, et notamment l'article 11.

Décrète :

Art. 1er. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous la dénomination de *bière* un produit autre que la boisson obtenue par la fermentation alcoolique d'un moût fabriqué avec du houblon et du malt d'orge pur ou associé à un poids au plus égal de malt provenant d'autres céréales, de matières amylacées, de sucre interverti ou de glucose.

Art. 2. — Doit être désignée sous le nom de *petite bière* la bière provenant d'un moût dont la densité est inférieure à deux degrés.

Art 3. — Ne constituent pas des manipulations et pratiques frauduleuses aux termes de la loi du 1er août 1905 les opérations ci-après énumérées, qui ont pour objet la fabrication régulière ou la conservation de la bière :

1° La clarification, soit en chaudière, soit pendant ou après la fermentation, à l'aide de substances dont l'emploi est déclaré licite par arrêtés pris de concert par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine ;

2° La pasteurisation ;

3° L'addition du tannin dans la mesure indispensable pour effectuer le collage ;

4° La coloration au moyen du caramel ou d'extraits obtenus par torréfaction des céréales et substances dont l'emploi est autorisé, dans la fabrication de la bière, par l'article 1er du présent décret ;

5° Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre ou par les bisulfites purs, à la double condition que la bière ne retienne pas plus de 50 milligr. d'anhydride sulfureux,

libre ou combiné par litre, et que l'emploi des bisulfites soit limité à 5 gr. par hectolitre.

Art. 4. — Est interdite l'addition à la bière de tous antiseptiques autres que l'anhydride sulfureux, les bisulfites et ceux qui pourront être ultérieurement autorisés dans les formes prévues au paragraphe 1er de l'article 3 ci-dessus.

Art. 5. — Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre des produits désignés sous une appellation ou dans des termes de nature à faire croire que les boissons préparées à l'aide de ces produits peuvent être légalement mélangées à la bière, ou même vendues séparément comme bière.

Art. 6. — Les produits présentés au public comme pouvant servir soit à la fabrication des moûts, soit aux manipulations et pratiques autorisées par l'article 3 du présent décret, doivent être désignés sous une appellation faisant connaître expressément la nature et composition de ces produits.

Art. 7. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des bières, il doit être apposé d'une manière apparente, sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle la bière est mise en vente.

Cette inscription n'est pas obligatoire pour les bouteilles ou récipients dans lesquels la bière est emportée séance tenante par l'acheteur ou servie par le vendeur pour être consommée sur place.

Les inscriptions doivent être rédigées sans abreviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

Art. 8. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur le lieu de fabrication de la bière, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de ce lieu de fabrication doit être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-reclames, annonces, ou tout autre moyen de publicité.

Art. 9. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions des articles 6, 7 et 8, en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 10. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 3 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtes, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent decret

Art. 11. — Le ministre de la Justice, le ministre de l'Intérieur, le ministre des Finances, le ministre de l'Agriculture, le ministre du Commerce et de l'Industrie sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du present decret, qui sera publié au *Journal officiel* de la Republique française et insére au *Bulletin des lois*.

Décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes aux cidres et aux poirés. — Art. 1er. — Aucune boisson ne peut être détenue ou transportée en vue de la vente, mise en vente ou vendue : 1° sous le nom de *cidre*, si elle ne provient exclusivement de la fermentation du jus de pommes fraîches ou d'un mélange de pommes et de poires fraîches, extrait avec ou sans addition d'eau potable ; 2° sous le nom de *poiré*, si elle ne provient exclusivement de la fermentation du jus de poires fraîches, extrait avec ou sans addition d'eau potable.

Art. 2. — La dénomination de *cidre pur jus* ou *poiré pur jus* est réservée au cidre ou au poiré obtenu sans addition d'eau.

La dénomination de *cidre* ou *poiré* est réservée au cidre ou poiré contenant au moins :

3°5 d'alcool acquis ou en puissance ;

12 gr. d'extrait sec à 100° (sucre déduit) par litre ;

1gr.2 de matières minérales (cendres) par litre.

Tout cidre ou poiré présentant dans sa composition des quantités d'alcool, d'extrait ou de matières minérales inférieures à l'une quelconque des limites fixées par le présent règlement, doit être dénommé *petit cidre* ou *petit poiré*.

Art. 3. — Sont considérées comme frauduleuses les manipulations et pratiques qui ont pour objet de modifier la composition du cidre et du poiré définis à l'article ci-dessus, dans le but soit de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles ou l'origine du produit, soit d'en dissimuler l'altération.

En conséquence, rentre dans le cas prévu par l'article 3, § 4 de la loi du 1er août 1905 le fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre, sous une forme indiquant leur destination ou leur emploi, tous produits, de composition secrète ou non, propres à effectuer les manipulations ou pratiques ci-dessus visées.

Il en est de même du fait d'exposer, de mettre en vente ou de vendre des produits désignés sous une appellation ou dans des termes de nature à faire croire que les boissons fabriquées avec ces produits peuvent être légalement mélangées aux cidres et poirés, ou même vendues séparément comme cidre ou poiré.

Art 4. — Ne constituent pas des manipulations ou pratiques frauduleu es, aux termes de la loi du 1er août 1905, les operations ci après énumérées, qui ont uniquement pour objet la préparation régulière ou la conservation des cidres et poirés.

1° En ce qui concerne les cidres et les poirés :

Le coupage des cidres entre eux ;

Le coupage des poirés entre eux ;

Le coupage des cidres avec des poirés ;

L'emploi du sucre (saccharose) en vue de l'édulcoration des cidres et poirés ou de la préparation des cidres et poirés mousseux ;

Les collages au moyen de clarifiants tels que l'albumine pure, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson, ou tout autre produit dont l'usage pourra être déclaré licite par arrêtés pris de concert par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Academie de médecine ;

L'addition de tannin ;

La pasteurisation ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre ou par les bisulfites alcalins cristallisés purs, à la double condition que le cidre ou poiré ne retienne pas plus de 100 milligr d'anhydride sulfureux. libre ou combiné par litre, et que l'emploi des bisulfites alcalins soit limité à 10 gr. par hectolitre ;

L'addition d'acide tartrique ou d'acide citrique à la dose maxima de 50 centigr. par litre ;

La coloration à l'aide de la cochenille, du caramel, d'infusion de chicorée, ou de tout autre substance colorante dont l'emploi pourra être déclaré licite dans les formes fixées au paragraphe 6 du présent article ;

2° En ce qui concerne les moûts :

L'addition de sucre (saccharose) ;

L'addition de tannin, de phosphate d'ammoniaque cristallisé pur et de phosphate de chaux pur ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux ou les bisulfites alcalins, dans les conditions fixées ci-dessus pour les cidres et poirés ;

L'emploi des levures sélectionnées.

Art. 5. — Aucun cidre ou poiré ne peut être détenu ou transporté en vue de la vente, mis en vente ou vendu sous la seule dénomination de *cidre mousseux* ou *poiré mousseux* que si son effervescence résulte d'une prolongation de la fermentation alcoolique.

Lorsque l'effervescence d'un cidre ou d'un poiré est produite, même partiellement, par l'addition d'acide carbonique, il n'est pas interdit d'employer dans sa dénomination le mot *mousseux*, mais à la condition qu'il soit accompagné du terme *fantaisie* ou d'un qualificatif différenciant ce cidre ou poiré de ceux prévus à l'alinea précédent, de telle façon qu'aucune confusion ne soit possible dans l'esprit de l'acheteur sur le mode de fabrication employé, la nature ou l'origine du produit.

Dans les inscriptions et marques figurant sur les récipients, le mot *mousseux* et le qualificatif qui l'accompagne ou le terme *fantaisie* doivent être imprimés en caractères identiques.

Art 6. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des cidres et poirés, il doit être apposé, d'une manière apparente, sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle le cidre ou le poiré est mis en vente.

Cette inscription n'est pas obligatoire pour les bouteilles ou récipients dans lesquels le cidre ou le poiré est emporté, séance tenante, par l'acheteur ou servi par le vendeur pour être consommé sur place.

Les inscriptions doivent être rédigées sans abréviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit

Art. 7. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des cidres et poirés, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces boissons doit être considérée comme la cause principale de la vente est interdit en toute circonstance et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Art. 8. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions des articles 5, 6 et 7, en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 9. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 4 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent décret.

Décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application au vinaigre de la loi sur les fraudes. — Art. 1er. — La dénomination de *vinaigre* est réservée au produit obtenu par la fermentation acétique de boissons ou dilutions alcooliques et renfermant au moins 6 p. 100 d'acide acétique.

Art. 2. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre, sous la dénomination de *vinaigre de vin*, *vinaigre de cidre* ou *vinaigre de bière*, un produit ne provenant pas exclusivement de la fermentation acétique du vin, du cidre ou de la bière. Le minimum de teneur acétique fixé à l'article 1er n'est pas applicable aux produits naturels visés au présent paragraphe.

La désignation d'un vinaigre par simple adjonction d'un nom de localité ou de région viticole ne peut s'appliquer qu'à des vinaigres de vin

Art. 3. — Les mélanges de vinaigres provenant de boissons alcooliques avec des vinaigres d'alcool peuvent être désignés sous une dénomination faisant apparaître l'un des éléments du mélange, mais à la condition qu'une mention complémentaire fasse connaître exactement la proportion dans laquelle l'élément dénommé entre dans le mélange.

Les dénominations et mentions ci dessus prévues doivent être imprimées en caractères identiques.

Art. 4. — Est interdit, dans la fabrication des vinaigres, l'emploi de l'acide acétique, de l'acide pyroligneux, des acides minéraux et des vinasses.

Est également interdite l'addition aux vinaigres de ces mêmes produits.

Art. 5. — Ne constituent pas des manipulations frauduleuses aux termes de la loi du 1er août 1905 :

1° L'addition aux vinaigres de substances destinées exclusivement à les aromatiser ;

2° La coloration artificielle des vinaigres au moyen du caramel, de la cochenille, de l'orseille, ou de toute autre matière colorante dont l'emploi aura été déclaré licite par arrêté pris de concert par les ministres de l'Agriculture et de l'Intérieur, sur avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine.

Toutefois, en cas de coloration artificielle, afin d'éviter toute confusion dans l'esprit de l'acheteur sur la nature des vinaigres, du fait de

leur coloration, la dénomination employée doit être accompagnée du qualificatif *coloré*. La dénomination et le terme *coloré* doivent être imprimés en caractères identiques.

Art. 6. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des vinaigres, il doit être apposé, d'une manière apparente, sur les récipients, emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle les vinaigres sont mis en vente. Cette inscription doit être rédigée sans abréviation et disposée de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

Art. 7. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits doit être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Art. 8. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux interessés pour se conformer aux prescriptions des articles 2, 3, 5, 6 et 7 en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 9. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 5 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent décret.

Décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes aux liqueurs et aux sirops. — Art. 1er. — La dénomination de *liqueur* est réservée aux eaux-de-vie ou alcools aromatisés soit par macération de substances végétales, soit par distillation en présence de ces mêmes substances, soit par addition des produits de la distillation desdites substances en présence de l'alcool ou de l'eau, soit par l'emploi combiné de ces divers procédés. Les préparations ainsi obtenues peuvent être édulcorées au moyen du sucre, du glucose ou du miel.

Art. 2. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre, sous les dénominations fixées au présent article, des produits autres que ceux ayant, aux termes du dit article, un droit exclusif à ces dénominations :

1° La dénomination de *sirop* ou de *sirop de sucre* est réservée aux solutions de sucre (saccharose) dans l'eau ;

2° La dénomination de *sirop*, accompagnée de l'indication de l'espèce ou des espèces prédominantes de fruits entrant dans la fabrication, est réservée aux sirops composés de sucre ou de sirop de sucre et de jus de fruits.

Toutefois, la dénomination de *sirop de citron, sirop de limon* ou

sirop d'orange peut s'appliquer aux sirops composés de sirop de sucre additionne d'acide citrique et de l'alcoolat de ces fruits ou de leur essence ;

3° La dénomination de *sirop de grenadine* est réservée au sirop de sucre, additionné d'acide citrique ou d'acide tartrique et aromatisé au moyen de substances végétales ;

4° La dénomination de *sirop d'orgeat* est réservée au sirop composé de sucre et de lait d'amandes ;

5° La dénomination de *sirop de moka* ou de *sirop de café* est réservée au sirop de sucre additionné d'extrait de café ;

6° La dénomination de *sirop de gomme* est reservée au sirop de sucre additionné de gomme arabique ou de gomme du Sénégal dans la proportion minima de 20 gr. par litre.

Art. 3. — Doivent être désignés sous leur nom spécifique, suivi du terme *fantaisie* ou de tout autre qualificatif differenciant le produit de ceux visés à l'article précédent :

1° Les sirops dans la préparation desquels le glucose est substitué même partiellement au sucre (saccharose) ;

2° Les sirops additionnés d'acide tartrique autres que le sirop de grenadine ;

3° Les sirops additionnés d'acide citrique autres que les sirops de citron, de limon, d'orange ou de grenadine.

Art. 4. — L'emploi, dans la fabrication des liqueurs et des sirops, de matières colorantes, est autorisé dans les conditions fixées à l'article 7 ci-dessous, sans qu'il soit nécessaire de faire mention de cet emploi dans la dénomination spécifique du produit.

Toutefois, lorsque les liqueurs ou les sirops de cassis, de cerises, de merises, de groseilles ou de framboises ont été additionnés d'une matière colorante, leur dénomination spécifique doit être accompagnée du qualificatif *coloré* ou du terme *fantaisie*.

Art. 5. — Lorsque l'arome des liqueurs ou sirops est obtenu, même partiellement, par addition de produits chimiques, dans les conditions fixées à l'article 7 ci-dessous, les liqueurs et sirops doivent être désignés sous leur nom spécifique, accompagné du qualificatif *artificiel*.

Art. 6. — Dans les inscriptions et marques servant à désigner les produits visés au présent décret, la dénomination du produit et le qualificatif qui l'accompagne ou les termes *fantaisie*, *coloré* ou *artificiel* doivent être imprimés en caractères identiques.

Art. 7. — Est interdit l'emploi, dans la fabrication des liqueurs et sirops :

1° De matières colorantes autres que celles dont l'usage est déclaré licite par arrêtés pris de concert, par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine ;

2° De produits chimiques aromatiques et de substances amères autres que ceux autorisés dans les conditions ci-dessus et sans préjudice des interdictions spéciales édictées par l'article 17 de la loi du 30 janvier 1907 ;

3° De produits antiseptiques dont l'emploi ne serait pas déclaré licite dans les formes fixées au paragraphe 1er du présent article ;

4° De résines, en ce qui concerne les absinthes et liqueurs similaires.

Art. 8. — Dans les établissements où s'exerce le commerce de détail des liqueurs et sirops, il doit être apposé, d'une manière apparente sur les récipients emballages, casiers ou fûts, une inscription indiquant la dénomination sous laquelle les liqueurs et sirops sont mis en vente.

Les inscriptions doivent être rédigées sans abréviation et disposées de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

Art. 9. L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits doit être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

Art. 10. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions des articles 3, 4, 5, 6, 8 et 9, en ce qui concerne les inscriptions réglementaires.

Art. 11. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 7 ci dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent decret.

Arrêté ministériel du 4 août 1908 indiquant les matières colorantes qu'il est permis d'ajouter aux liqueurs et aux sirops. Le président du Conseil, ministre de l'Intérieur, et le ministre de l'Agriculture,

Vu la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le décret du 28 juillet 1908, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905 aux sirops et liqueurs, et notamment les articles 7 et 11 ainsi conçus :

« Art. 7. — Est interdit l'emploi, dans la fabrication des liqueurs et sirops :

« 1° De matières colorantes autres que celles dont l'usage est déclaré licite par arrêtés pris de concert, par les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique et de l'Académie de médecine.

« Art. 11. — A titre transitoire, les arrêtés ministériels prévus à l'article 7 ci-dessus pourront être pris sans le double avis préalable de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique, sauf revision desdits arrêtés, après avis de ces deux corps, dans l'année qui suivra la publication du présent décret » ;

Vu l'avis émis par le Conseil supérieur d'hygiène publique,

Arrêtent :

Art. 1er. — Est autorisé, dans la fabrication des liqueurs et sirops, l'emploi des matières colorantes ci-après énumérées :

1° Matières colorantes végétales, à l'exception de la gomme-gutte et de l'aconit napel ;

2° Matières colorantes dérivées de la houille :

Couleurs roses. — Eosine (tétrabromo fluorescéine) ; érythrosine (dérivés méthylés et éthylés de l'éosine) ; rose bengale phloxine (dérivés iodés et bromés de la fluorescéine chlorée) ; rouges de Bordeaux : ponceau (résultant de l'action des dérivés sulfo-conjugués du naphtol sur les diazoxylines) ; fuchsine acide (sans arsenic et préparée par le procédé Coupier) ;

Couleurs jaunes. — Jaune acide, jaune d'or, etc. (dérivés sulfo-conjugués du naphtol).

Couleurs bleues. — Bleu de Lyon. bleu lumière, bleu Coupier, etc. (dérivés de la rosaniline triphénylée ou de la diphénylamine).

Couleurs vertes. — Mélanges de bleu et de jaune ci-dessus ; vert malachite (éther chlorhydrique du tétraméthyldiamidotriphényl-carbinol).

Couleur violette. — Violet de Paris ou de méthylaniline.

Art. 2. Le directeur de l'hygiène et de l'assistance publiques et le chef du service de la répression des fraudes sont charges, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté

Arrêté admettant le laboratoire municipal de Rodez à procéder aux analyses de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles. - Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 6 août 1908, le laboratoire municipal de Rodez est admis à procéder aux analyses des boissons, denrees alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements de l'Aveyron, de la Lozère et du Lot.

Les dispositions contenues dans les arrêtés des 18 février 1907, 27 avril 1907 et 6 juillet 1907, relativement aux ressorts attribués aux laboratoires de Nîmes, Toulouse et Montpellier, sont rapportées.

Arrêté ministériel créant des experts du service de la répression des fraudes accrédités auprès des laboratoires officiels. — Art. 1er. — Les directeurs des laboratoires admis à procéder à l'analyse des échantillons prélevés en vue de la répression des fraudes sont autorisés à soumettre lesdits échantillons à l'appréciation de spécialistes qui prennent le nom d'*experts du service de la répression des fraudes*.

Art. 2. — La liste des experts du service de la répression des fraudes est établie tous les ans, par le ministre de l'Agriculture, dans les départements, sur la proposition des préfets, et à Paris, sur la proposition du prefet de police.

Fait à Paris, le 19 novembre 1907.

Le ministre de l'Agriculture,
J. Ruau.

Voici la liste des experts nommés par application de l'arrêté précédent :

Laboratoire d'Amiens. — MM. Borck, négociant, vice-président du Syndicat des vins, Amiens : Brevin, président du Syndicat des brasseurs de cidre, Amiens ; Didier, négociant, Roisel ; Larousse, épicier, Amiens ; Leclercq (Louis), distillateur, Amiens ; Morelle (Lucas), négociant, Amiens ; Ridoux, Amiens.

Laboratoire d'Arras. — MM. Blondeau, président du Syndicat de la boucherie, Arras ; Colle, ancien charcutier, Arras ; Dallongeville, président du Syndicat de la boulangerie, Arras ; Dreux, épicier en gros, Arras ; Godard (Alfred), ancien négociant en vins, Arras ; Hannebicque, président du Syndicat des brasseurs, Arras ; Michonneau, fabricant d'huiles, Arras.

Laboratoire d'Auxerre. — MM. Croissandeau, épicier, Auxerre ; Guibert, charcutier, Auxerre ; Petit (Paul), président du Syndicat des vins et spiritueux, Auxerre ; Pescheux, négociant en gros, Auxerre ; Saget, charcutier, Auxerre.

Laboratoire de Bayonne. — MM Behotéguy, Bayonne ; Dunaud, charcutier, Bayonne ; Gentinne, président du Syndicat des boulangers, Bayonne : Russac (Théophile), Biarritz.

Laboratoire de Bordeaux. — MM. Alioth (Marcel), négociant en huiles, Bordeaux ; Boissel, courtier, Bordeaux ; Bordier, pharmacien, Libourne ; Bourdageau, courtier, Bordeaux ; Cassat, négociant en vins, Libourne ; Cornette de Venancourt, courtier, Bordeaux ; Depaty (Gaston), Bordeaux ; Georges (H.), Bordeaux ; Guffet, courtier, Bordeaux ; Lande (Marc), négociant en vins, Bordeaux ; Moreau, courtier en vins, Bordeaux Perie (H.), courtier en vins, Bordeaux ; Pujibert, courtier en vins, Bordeaux ; Saint Anac, courtier en vins, Bordeaux.

Laboratoire de Chartres. — MM. Bertauts, courtier de commerce ; Boucher, vice-président honoraire du Syndicat des débitants de boissons ; Ferron, marchand de vins en gros ; Giret, représentant de commerce ; Hornung, brasseur ; Levassort, négociant en cafés ; Renard père, ancien négociant en vins.

Laboratoire de Clermont Ferrand. — MM. Balzat, négociant en épicerie, Clermont-Ferrand ; Godillon, charcutier, Clermont-Ferrand ; Liesse, président du Syndicat de la charcuterie, Clermont Ferrand ; Martin, distillateur, Clermont-Ferrand ; Marrou, président du Syndicat des marchands de vins en gros, Clermont-Ferrand ; Meurs, maître d'hôtel, Clermont-Ferrand ; Touchebœuf, maître d'hôtel, Clermont-Ferrand.

Laboratoire de Dijon. — MM Auger, fabricant de pain d'épices, Dijon ; Bernard, vinaigrier, Dijon ; Bougeault, épicier, Dijon ; Chapuis (Sylvain), Dijon : Corduan, président du Syndicat des négociants en vins et spiritueux de la Côte-d'Or Dijon ; Dumont, fabricant, Dijon ; Grivelet (Emmanuel), commissionnaire en vins Vesne Romanee ; Golditte, épicier, Dijon : Jacquier, fabricant d'huiles, Dijon ; Fagot, épicier, Dijon ; Lamarche (Henri), commissionnaire en vins, Vesne Romanee ; Sarrazin, secrétaire du Syndicat des négociants en vins et spiritueux de la Côte-d'Or, Dijon ; Savot, président du Syndicat viticole de la côte dijonnaise, Dijon ; Tainturier, brasseur, Dijon ; Troubat (Louis), minotier, Plombières-les-Dijon.

Laboratoire du Havre. — MM. Alexandre, négociant en cafés, le Havre ; Chardonnier, épicier, le Havre : Diez, négociant en vins, le Havre : Dubuffet, négociant en vins, le Havre ; Duplat (Eug.) courtier, le Havre : Dupuis (Pierre), négociant en poivres, le Havre ; Hamon (Charles), épicier, le Havre ; Encontre, négociant en cafés, le Havre ; Lauvin, négociant en liqueurs, le Havre ; Maleux, le Havre ; Mandeix, négociant en rhums, le Havre : Martin, directeur de la société française de saindoux, le Havre ; Ramelot courtier, le Havre ; Stempowski, négociant en poivres, le Havre ; Vasse, brasseur de cidre, le Havre ; Verspecke, courtier, le Havre.

Laboratoire de Lille. – MM. Borel (André), courtier en liqueurs, Lille ; Billoire (Paul), négociant en alcools, Lille ; Caron-Villers, courtier en vins, Lille ; Debuisne (G), distillateur, Lille ; Giraud (Paul), vice-président du Syndicat des vins et spiritueux, Lille ; Houbron (Maurice), président honoraire du Syndicat des vins et spiritueux de la région du Nord, Lille ; Preys (H.), courtier en vins, Lille ; Rossignol, président du Syndicat des vins et spiritueux Lille.

Laboratoire de Lyon. – MM. Allard, charcutier, Lyon ; Arnaud, coquetier, Lyon ; Berger, coquetier, Lyon ; Bijon, charcutier, Lyon : Bonnet, coquetier Lyon ; Brunier (E), marchand en gros, Lyon ; Christin, épicier, Lyon ; Cure, charcutier, Lyon ; Curtat (J.), marchand en gros, Lyon : David, charcutier, Lyon ; Deville ancien négociant en denrées co oniales, Lyon ; Faucher, laitier, Lyon : Hérier, marchand en gros, Lyon ; Jacquemond, marchand en gros, Lyon ; Lamure, charcutier, Lyon ; Marche, ancien charcutier, Lyon ; Peyret (Jean) marchand en gros, Lyon ; Poisard, marchand en gros, Lyon ; Rostaing, épicier droguiste, Lyon ; Sarrazin, épicier, Lyon ; Sivet, épicier, Lyon ; Tournier, marchand en gros, Lyon ; Welsch, marchand en gros, Lyon.

Laboratoire de Montpellier. – MM Baumel fils, négociant, Montpellier ; Guérin fils, ancien négociant, Montpellier ; Michel (Félix), négociant, Montpellier ; Roux (Frédéric), marchand de grains, Montpellier.

Laboratoire de Nancy. — MM Aubry, marchand de vins en gros, Nancy ; Bourgeois, représentant de commerce, Nancy ; Chardot, marchand de vins en gros, Nancy ; Charly, épicier, Nancy ; Cordier, marchand de vins en gros, Nancy ; Degoin, marchand de vins en gros, Nancy . Goulon, marchand de vins en gros Nancy ; Goetz, courtier, Nancy ; Guély, épicier, Nancy ; Heymann (Marc , courtier, Nancy ; Hubert (G.), courtier en vins, Nancy : Jacquot, négociant, Nancy ; Lhuillier, Nancy ; Maringer, représentant de commerce, Nancy ; Reverdy, représentant en vins, Nancy ; Rousselot, négociant, Nancy ; Schmitte, épicier, Nancy ; Sterne, marchand de vins en gros, Nancy ; Stoltz, marchand de vins en gros, Nancy ; Vandeville, épicier, Nancy.

Laboratoire de Paris – MM. Audin (Pierre), président du Syndicat général du commerce en détail des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris ; Baron (Paul), secrétaire de la Chambre syndicale parisienne du commerce des vins en bouteilles, Paris ; Blonde (Henri), ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris ; Boussard (Victor-Albert), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris ; Carré (Char-

les-René), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins en gros et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Colas (Albert-Gabriel), ancien président de l'Union du commerce des vins et spiritueux en gros, Vincennes; Cuvillier (Jean Albert), ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Damoy Julien-Jean-Baptiste), négociant, Paris; Delizy (Henri), président de la Chambre syndicale des distillateurs de la banlieue de Paris, Pantin; Derode (Lucien-Jules), négociant en thés et cafés, Paris; Desbaies (Pierre-Louis), négociant en vins, Montreuil-sous-Bois; Dufresne (Charles-Louis), confiseur, Paris; Durouchoux (Marie-Louis), président de la Chambre syndicale des vins en bouteilles, Paris; Garcet (Emile-Jules), négociant, Paris; Garnier (Auguste-Philibert), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Gaud (Joseph), ancien président de la Chambre syndicale des représentants en vins et spiritueux de Paris, Paris; Girardin (Louis-Simon), président de la Chambre syndicale des débitants de vins de la Seine, Paris; Godin (René-Auguste), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Goulet (Emile-Eugène), vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Gourdault, secrétaire de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Gravet (René-Gaston), président de la Chambre syndicale des représentants de vins et spiritueux en gros, Paris; Grégoire (Charles), trésorier de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Grizard (Hubert), président de l'Union syndicale des débitants de vins et liquoristes de Paris et de la banlieue, Paris; Jean, dit Figuère (François Noël), président de la Chambre syndicale de la corporation des marchands de vins et liquoristes de Paris, Paris; Jominou (Jean-Baptiste-Augustin-Léon), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Villejuif; Karrer (Emile-Emmanuel), Saint-Denis; Kester (Gustave), Paris; Labbé, négociant, Paris; Lacoste (Jules-François-Bernard), négociant en vins, Paris; Lafon (Joseph-Mathieu), représentant de commerce en spiritueux, le Parc Saint-Maur; Lale (Gaspard-Amédée), ancien vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Lambert (René-Marie Joseph), expert dégustateur, Paris; Lamiral (Henri), président de la Chambre syndicale des distillateurs de Paris, Clichy; Leroy (Charles-Gaston), ancien négociant en vins, Ivry; Loy (Jules-Marc), vice-président de la Chambre syndicale des débitants de vins de la Seine, Paris; Malaquin (Antoine-Eugène), président de la Chambre syndicale des courtiers gourmets, Paris; Messener (Léon-Jean), vice-président de la Chambre syndicale des courtiers gourmets, Paris; Menier (Henri), fabricant de chocolat, Paris; Mouchotte (Mathieu-Julien-Octave), président du Syndicat central des distillateurs de France, Saint-Mandé; Oulmann, courtier en cafés, Paris; Pardon (Joannès), négociant en vins, Paris; Potin (Julien-Louis-Joseph), négociant, Paris; Proust (Georges-Emile-Marie), président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris; Rateau (Frédéric), membre

du Syndicat des courtiers gourmets, Nogent-sur-Marne ; Sabot (Joseph-Aimé-Albert), ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris ; Saillard (Paul-Jules), vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris ; Thierriat (Jules-Augustin), représentant de commerce, Saint-Mandé ; Vinay (Pierre), négociant, Ivry ; Vitou (Henri-Clovis), membre du Conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, Paris.

Laboratoire de Poitiers. — MM. Chalmin, négociant, Poitiers ; Cravenaud, ancien commerçant, Poitiers ; Mergault (L.), président du Syndicat de l'épicerie, Poitiers ; Roblin, maître d'hôtel, Poitiers ; Rousset, maître d'hôtel, Poitiers.

Laboratoire de Port-Vendres. — MM. Ferrand (Justin), épicier en gros, Port-Vendres ; Rossines, négociant en vins, Collioure.

Laboratoire de Reims. — MM Boucher (Jules), président du Syndicat général du commerce de Reims et de la région, Reims ; Mignot, président du Syndicat de l'épicerie, Reims.

Laboratoire de Rennes. — MM. Auffray, charcutier, Rennes ; Chauveau, charcutier, Rennes ; Colleu, négociant en vins et spiritueux, Rennes ; Dubail, président du Syndicat du commerce en gros des vins et spiritueux d'Ille et-Vilaine, Rennes ; Dubarle, négociant en vins et spiritueux, Rennes ; Heurtevent, représentant de commerce, Rennes ; Jossand, épicier en gros, Rennes ; Langelier, négociant en vins et spiritueux, Rennes ; Letort, débitant de boissons, Rennes ; Logeais, épicier en gros, Rennes ; Loisance, négociant en grains et farines, Rennes ; Nourry, président du Syndicat des debitants de boissons, Rennes ; Perchais père, négociant en grains et farines, Rennes ; Pollet, négociant en grains et farines, Rennes ; Valton, épicier, Rennes.

Laboratoire de Rouen. – MM. Bouillot (G.), épicier, Rouen ; Denomaison, négociant en liquides, Rouen ; Gaubert, négociant en liquides, Rouen ; Lequeux, ancien pharmacien, Rouen ; Pinchon, marchand de beurre, fromages, œufs et salaisons, Rouen ; Tenières, entrepositaire, Rouen ; Turpin, entrepositaire, Rouen ; Sasle, négociant en liquides, Rouen.

Laboratoire de Toulon. — MM. Blanc (François), ancien boulanger, Toulon ; Guiol (Toussaint), négociant en vins, Toulon ; Pothonier (Fernand), négociant en huiles, Toulon ; Solomas (Gustave), ancien négociant en vins, Toulon ; Vidal (Maximilien), ancien boulanger, Toulon.

Laboratoire de Tours. — MM. Badier, ancien cafetier, Tours ; Bonneau, liquoriste, Amboise ; Bourin, marchand de vins et spiritueux, Tours ; Carlus, fabricant d'huiles, Tours ; Châtaignier, propriétaire viticulteur, Joué-les-Tours ; Delaboune, ancien épicier, Tours ; Guéry, ancien épicier, Tours ; Heurtault, propriétaire viticulteur, Joué-les-Tours ; Huard, président de l'Union vinicole des propriétaires, Tours ; Lefebvre, fabricant d'huiles, Tours ; Peanne, ancien charcutier, Tours ; Pépin, ancien épicier, Tours ; Pinguet (Henri), propriétaire viticulteur, Saint-Symphorien ; Proust, charcutier, Tours ; Puissant, courtier, Tours ; Richard, président du Syndicat des huileries du centre ouest, Tours ; Rondeau, ancien charcutier, Tours ; Rustenholtz,

président du Syndicat des limonadiers, Tours ; Simon, distillateur, Tours ; Vavasseur, propriétaire viticulteur, Vouvray.

7e Congrès international de chimie appliquée. — Le 7e Congrès international de chimie appliquée aura lieu à Londres du 27 mai au 2 juin 1909, sous la présidence de Sir William Ramsay, et la présidence d'honneur de Sir Henri Roscoë. Les sections sont etablies comme suit : 1. Chimie analytique, président T. E. Thorpe ; 2. Chimie inorganique et industrie des produits inorganiques, président L. Mond ; 3A. Métallurgie, president H. Bell ; 3B. Explosifs, président A. Nobel ; 4A. Chimie organique et produits organiques, président W. H. Perkin ; 4B Matières colorantes, président Meldola ; 5 Industrie et chimie du sucre, président R. Garton ; 6A. Industrie de la fecule, président H. T. Brown ; 6B. Industrie des fermentations, président J. Gretton ; 7. Chimie agricole, président Blyth ; 8A. Hygiène et chimie médicale, président J. C. Browne ; 8B. Chimie pharmaceutique, président N. H. Martin ; 8C. Chimie alimentaire, president R. Tatlok ; 9. Photochimie, président W. Abney ; 10. Electrochimie et chimie physique, président J. Brunner ; 11. Législation, president Alverstone. Le secrétariat du Congrès est fixé, jusqu'à nouvel ordre, à l'adresse suivante : M. Macnab, Cromwell Crescent 10, London S. W.

Chaire de chimie générale du Conservatoire des arts et métiers. — Par décret du Président de la République du 5 août 1908, M. Job, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, a été nommé professeur de chimie générale dans ses rapports avec l'industrie au Conservatoire national des arts et métiers, en remplacement de M. Jungfleisch, démissionnaire.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.
Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE habitant ville industrielle du Nord désire obtenir dépôt ou représentation de produits chimiques Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales C. A. S.

Le Gerant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse qualitative des phosphates et autres sels solubles en milieu acide,

Par MM. H. Caron et D. Raquet,

Maîtres de conférences aux Facultés libres de Lille.

Dans la marche ordinaire pour la recherche des bases dans un mélange de sels, après avoir éliminé les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, on ajoute souvent, à la liqueur débarrassée des sulfures insolubles dans les acides étendus, de l'acide azotique destiné à peroxyder le fer, puis du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque destinés à précipiter les métaux dont les hydrates sont insolubles dans l'eau et dans les sels ammoniacaux (aluminium, chrome et fer). Mais un certain nombre de sels solubles simplement en milieu acide et quelques sels acides solubles dans l'eau, comme le phosphate monocalcique, précipitent également par ces réactifs et rendent l'analyse, en cet endroit, très délicate et très laborieuse.

Les phosphates notamment se comportent ainsi ; le précipité ammoniacal peut donc renfermer, à côté des hydrates, les phosphates d'alumine, de chrome, de fer, et en grande partie du moins, celui de manganèse. Si l'on a pris la précaution d'ajouter suffisamment de sels ammoniacaux, on évite la présence des phosphates de nickel, de cobalt et de zinc, mais ceux de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium sont précipités à peu près intégralement et, l'on rechercherait vainement ces métaux dans la liqueur filtrée.

Les oxalates, les fluorures, les borates..., quoique ces derniers soient assez solubles dans les sels ammoniacaux, se comportent d'une façon semblable, et, si l'on a moins à craindre la précipitation des sels qu'ils forment avec le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt et le magnésium, par contre la précipitation des sels qu'ils forment avec le baryum, le strontium et le calcium s'effec-

tue plus ou moins complètement. On pourrait encore ajouter a cette nomenclature les silicates correspondants, lorsque, au début de l'analyse, on n'a pas éliminé la silice par une évaporation à siccité en présence d'un acide et un frittage convenable.

*
* *

Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour effectuer la séparation de ces composés, nous rappellerons, tout d'abord, la désagrégation par les carbonates alcalins ; ce procédé réussit bien pour les sels autres que les phosphates, mais, pour ces derniers, les plus fréquents d'ailleurs, la décomposition est toujours très incomplète par suite de la formation de phosphates doubles alcalino-terreux et alcalins et de combinaisons entre les phosphates et les carbonates alcalino-terreux (1). C'est pourquoi on utilise souvent d'autres moyens pour séparer l'acide phosphorique des bases avec lesquelles il se trouve combiné.

On s'est basé notamment sur l'insolubilité du phosphate d'étain en milieu azotique, sur celle du phosphate de bismuth dans les mêmes conditions, sur celle du phosphate de fer en présence de l'acide acétique. Cette dernière méthode est la plus usitée ; elle est pourtant délicate et demande une certaine habitude ; il arrive fréquemment, si l'on n'utilise pas un grand excès de chlorure ferrique (2), que le précipité retient la majeure partie des métaux terreux et du manganèse, qu'on retrouve alors difficilement dans la liqueur. Ce fait doit être dû en partie, croyons-nous, à ce que les phosphates alcalino-terreux et de manganèse, solubles à froid dans l'acide acétique même très dilué, se précipitent de nouveau lorsqu'on fait bouillir leurs solutions ; or, dans la méthode que nous venons de rappeler, c'est précisément à l'ébullition qu'on provoque l'élimination du phosphate ferrique et de l'acétate basique de fer. Une autre critique a encore été faite à cette façon de procéder. Beilstein (3) indique que la séparation de l'acide phosphorique des terres n'est possible qu'en l'absence du chrome, les sels de chrome n'étant pas précipités à l'ébullition par l'acétate de soude et empêchant même, partiellement ou intégralement, la précipitation de l'aluminium et du fer par ce réactif.

(1) Rose : *Traité de chimie analytique*, t. I, p. 548.
(2) Villiers : *Tableaux d'analyse qualitative*, p. 96.
(3) *Manuel d'analyse qualitative*, Trad. A. et P. Buisine, p. 86.

La méthode que nous allons exposer présente l'avantage d'être plus simple et plus rapide que celles habituellement employées ; de plus, elle permet d'embrasser tous les cas et de s'appliquer aussi bien à la recherche ordinaire des métaux dans une solution aqueuse qu'à celle de mélanges complexes de sels qui ne sont solubles qu'en milieu acide. Cette méthode repose sur l'emploi du bioxyde de sodium, dont on utilise fréquemment en analyse les propriétés oxydantes.

Le précipité ammoniacal, délayé dans une solution de carbonate de soude au dixième, est traité par un peu de bioxyde de sodium, puis on fait bouillir pendant quelques instants. Dans ces conditions, les sels précipités sont en majeure partie désagrégés ; cette désagrégation n'a du reste pas besoin d'être totale pour le succès de l'analyse. Dans la solution sodique obtenue, se trouvent l'alumine libre ou à l'état de phosphate, le chrome transformé en chromate et tout le zinc qui aurait été entraîné dans le précipité ammoniacal.

Cette solution, outre la recherche des métaux que nous venons de citer, peut être utilisée à la détermination des acides précipités (acides phosphorique, oxalique, borique, fluorhydrique, etc.).

Le résidu insoluble dans la soude provenant de la décomposition du peroxyde de sodium est alors traité à froid par l'acide acétique étendu (solution au 1/10 environ) ; cet acide laisse insoluble la majeure partie du manganèse, qui est transformé en hydrate de bioxyde, ainsi que tout le fer sous forme de phosphate ; par contre, il dissout légèrement l'hydrate de fer et complètement les composés alcalino-terreux. Pour déterminer ces derniers dans la liqueur acétique, nous combinons la méthode que nous avons précédemment décrite pour la séparation du baryum, du strontium et du calcium (1) avec un procédé indiqué dans le même but par M. Baubigny (2).

Voici, d'ailleurs, sous forme de tableau dichotomique, les diverses opérations nécessaires pour effectuer ces recherches.

(1) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 207.
(2) *Bull. Soc. Chim. de Paris*, 1895, t. 13, p. 326.

La solution sulfhydrique, bouillie pour chasser H^2S, est traitée à l'ébullition par AzO^3H, puis par AzH^4Cl et AzH^4OH (1).

Le précipité obtenu est jeté sur filtre et la solution est traitée comme d'ordinaire.

—

Le *précipité ammoniacal*, lavé, est délayé dans un verre avec 5 à 10 cc. de CO^3Na^2 au 1/10 ; on ajoute un peu de Na^2O^2 (1/2 gr. à 1 gr. environ); on fait passer dans un tube à essais et l'on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes, puis on filtre.

On obtient :

Un précipité :

Le laver à l'eau distillée et le traiter sur filtre par l'acide acétique au 1/10 (2 à 3 cc).

On a :

Un résidu :

Ce résidu, qui doit être franchement coloré en rouge ou en brun-noir, est traité sur filtre par un peu de AzO^3H au 1/5.

On obtient :

Une solution :

Lorsqu'on a trouvé du fer, achever son élimination, s'il y a lieu, par PO^4Na^2H. Additionner la liqueur d'un très léger excès de chromate d'ammonium acétique (2).

On obtient :

Un précipité : . .

Une solution : . . . .

Une solution :

L'acidifier par l'acide acétique à 50 p. 100, puis ajouter un excès de :

AzH^4OH.

On obtient :

(1) Dans le cas de certains sels de chrome, notamment du fluorure, assez soluble dans l'ammoniaque, il est bon de faire bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque et pour compléter la précipitation du chrome.

(2) 100 gr. de bichromate d'ammonium, 75 cc. d'ammoniaque pure à 22° B. et 50 cc. d'acide acétique cristallisable pour 1 litre.

Un résidu noir :
Une partie de ce résidu, bouillie avec AzO^3H concentré et PbO^2, donne une liqueur rouge-violet . . . . **Mn**

Une solution :
Cette solution, additionnée de sulfocyanure de potassium, donne une coloration rouge-sang . . . . **Fe**

Un précipité. . . . . **Ba**

Une solution :
On lui ajoute 2 à 3 volumes d'une solution de $SO^4(AzH^4)^2$ à 2 gr. par litre, et l'on porte à l'ébullition.
On a :

Un précipité cristallin. . . . . **Sr**

Une solution :
Si l'on a trouvé du strontium, achever son élimination en faisant bouillir la liqueur avec une solution de $SO^4(AzH^4)^2$ au 1/5 ; filtrer et ajouter à la solution quelques cc. d'acide acétique et de l'oxalate d'ammonium.
En l'absence de strontium, la solution peut être traitée directement par $C^2O^4(AzH^4)^2$.
On obtient :

Un précipité . . . . **Ca**

Une solution :
L'additionner d'un excès de $CO^3(AzH^4)^2$; tiédir et filtrer pour éliminer le manganèse qui aurait pu passer dans la solution acétique.
La liqueur filtrée, traitée par PO^4Na^2H, donne par agitation

Un précipité. (voir remarque V). **Mg**

[Dans le cas de PO^4Al, le précipité se produit dès qu'on ajoute à la solution de l'acide acétique, dans lequel il est insoluble . . .] **Al**

La solution est jaune ; acidifiée par l'acide acétique et traitée par l'acétate de plomb, elle donne un précipité jaune . . . . . . **Cr**

Une partie de la solution jaune ou incolore, traitée par $(AzH^4)^2S$, donne un précipité blanc . . . . **Zn**

REMARQUES.

I. — Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau le nickel et le cobalt, dont les composés sont trop solubles dans les sels ammoniacaux pour se retrouver dans le précipité ammoniacal. Le nickel passerait, d'ailleurs, dans la solution acétique et pourrait s'y déceler facilement, tandis que le cobalt, transformé par le bioxyde de sodium en oxyde brun, resterait à côté du manganèse dans le résidu acétique ; on l'y mettrait en évidence en faisant par exemple la perle au borax.

II. — L'uranium pourrait aussi facilement trouver place dans ce tableau. Le précipité ammoniacal serait solubilisé par le bioxyde de sodium ; il reprécipiterait avec l'alumine par l'ammoniaque et s'en distinguerait comme d'ordinaire par sa solubilité dans le carbonate d'ammonium.

III. — On évitera de prendre un précipité de silice pour de l'alumine, en vérifiant son insolubilité dans les acides étendus après l'avoir fritté suffisamment. Cette précipitation aurait particulièrement chance de se produire dans le cas de silicates dont la silice n'aurait pas été éliminée au début de l'analyse.

IV. — L'addition de chromate d'ammonium à la solution acétique du résidu insoluble dans Na^2O^2 peut donner une coloration brune, si le peroxyde n'a pas été décomposé par ébullition ; on la ferait disparaître en faisant tiédir la liqueur.

V. — Lorsqu'on aura dû ajouter à la solution acétique du PO^4Na^2H pour éliminer le fer dissous et que le mélange ne renfermera pas de manganèse, le précipité obtenu par le carbonate d'ammoniaque indiquera immédiatement la présence du magnésium. Dans le cas très particulier où le précipité ammoniacal contiendrait à la fois Fe, Mn et Mg, et qu'il aurait fallu éliminer le fer de la solution acétique par le phosphate de soude, il serait nécessaire d'enlever l'excès de ce réactif pour rechercher le magnésium ; on modifierait alors la méthode en cet endroit comme suit : la liqueur, débarrassée du calcium, est traitée par un léger excès de Fe^2Cl^6 ; on filtre ; la solution est additionnée d'un excès de $CO^3(AzH^4)^2$, filtrée à nouveau et soumise à l'action du PO^4Na^2H.

Nouveau procédé d'identification de la thuyone dans les liqueurs,

Par MM. L. Duparc et A. Monnier.

Plusieurs auteurs ont proposé l'emploi du réactif de Legal pour la caractérisation de la thuyone dans les liqueurs. M. Cuniasse (1) a montré que cette réaction est assez sensible pour l'identification de l'essence d'absinthe. Dernièrement, M. X. Rocques (2), et, à la même époque, l'un de nous, dans un rapport d'expertise (3) et dans une communication faite à la Société de physique

(1) *Annales de chimie analytique, 1907*, p. 133.
(2) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 227.
(3) L. Duparc, *Rapport d'expertise sur les liqueurs qualifiées d'imitations de l'absinthe*, Genève, 1908.

et de sciences naturelles de Genève dans sa séance du 4 juin 1908, arrivent à cette conclusion, basée sur un grand nombre d'essais effectués sur des essences et des mélanges d'essences diverses, que cette méthode peut donner de précieuses indications pour la caractérisation de la thuyone.

On peut cependant faire quelques objections à ce procédé : 1° la réaction est fugace et disparaît très rapidement lorsque la proportion d'essences est faible ; 2° le réactif de Legal n'est pas spécifique de la thuyone ; il agit sur un certain nombre d'aldéhydes et de cétones, et en particulier sur deux constituants des essences, qu'on peut rencontrer dans les liqueurs, le citral et la carvone. M. Rocques a indiqué un procédé permettant d'éliminer le citral et les autres aldéhydes par condensation au moyen de phosphate d'aniline, mais la carvone n'est pas retenue et passe intégralement dans le distillatum avec la thuyone.

Nous avons cherché à rendre la réaction stable et permettant de retrouver la thuyone, sans ambiguïté possible, en présence de la carvone et des différentes essences à base de cétones.

Nous y sommes parvenus en apportant à l'emploi du réactif de Legal une modification consistant à ajouter au liquide à essayer quelques gouttes d'une solution de sulfate de zinc, avant l'addition du nitroprussiate de soude. Dans ces conditions, et après avoir ajouté la soude caustique, puis l'acide acétique, on obtient, en présence de la thuyone, non plus une coloration rouge fugace, mais un précipité rouge-groseille, qui se dépose lentement au fond de l'éprouvette ; la réaction est encore très appréciable avec une solution à 1/5000. Les autres essences donnent également des précipités plus ou moins abondants, mais de couleur claire, généralement blanc-jaunâtre. Les solutions d'essence de carvi, par exemple, donnent un précipité blanc ; la carvone, un préciptité jaunâtre ; l'eau-de-vie de marc, qui réagit nettement avec le réactif de Legal, ne donne qu'un précipité blanchâtre ; l'acétone donne un précipité jaune. Le seul corps qui pourrait gêner la recherche de la thuyone est le citral, qui donne un précipité rouge-orangé ; nous avons vu qu'on peut l'éliminer par condensation avec le phosphate d'aniline.

Pour effectuer cette réaction, nous opérons de la manière suivante : 10 cc. de la solution d'essences dans l'alcool à 60° sont additionnées de 2 cc. d'une solution de sulfate de zinc à 10 p. 100, puis de 0 cc. 5 d'une solution de nitroprussiate à 10 p. 100 ; on agite, et l'on fait couler lentement 4 cc. d'une solution à 5 p. 100 de soude caustique non carbonatée ; on laisse reposer pendant une minute après agitation, et l'on ajoute 2 à 3 cc. d'acide acéti-

que cristallisable. Au bout de quelques minutes, le précipité se rassemble en flocons et tombe au fond du vase.

Nous avons fait un grand nombre d'essais sur des solutions des différentes essences à 2 p. 1000 dans l'alcool à 60°, et nous indiquons dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Thuyone,	fort précipité, rouge-groseille foncé.
Tanaisie,	» » » » »
Grande absinthe,	précipité rouge-groseille foncé.
Thuya,	» » » »
Sauge,	» » » »
Artemisia barrelieri,	» » » »
Acétone,	fort précipité jaune.
Rue,	fort précipité jaune, devenant orangé clair.
Carvone,	précipité jaunâtre, devenant jaune-brun.
Carvi,	précipité blanc.
Aneth,	» »
Fenouil doux,	léger précipité jaunâtre, devenant verdâtre.
Menthe pouliot,	précipité jaunâtre.
Curo-moji,	» »
Menthe,	» »
Romarin,	précipité jaune-brun clair.
Amandes amères,	précipité blanc-jaunâtre.
Cumin,	» » »
Cannelle,	» » »
Citral,	fort précipité rouge-orangé.
Verveine,	précipité rouge-orangé.
Mélisse,	précipité blanc-jaunâtre, devenant rose-orangé.
Citron,	précipité blanc.
Orange,	» »
Thym,	précipité jaunâtre.
Origan,	léger précipité blanc-jaunâtre.
Piment,	» » » »
Anis,	» » » »
Badiane,	léger précipité blanc-grisâtre.
Basilic,	léger précipité blanc.
Sassafras,	» » »
Eucalyptol,	» » »
Cardamome,	traces de précipité blanc.
Coriandre,	précipité jaune-verdâtre.

Bergamotte,	précipité blanc-jaunâtre,
Lavande,	précipité blanc-jaunâtre, devenant légèrement rose.
Aspic,	précipité blanc-verdâtre.
Pinène,	précipité blanc.
Bornéol,	traces de précipité blanc.
Calamus,	précipité blanc-jaunâtre.
Cyprès,	fort précipité blanc.
Angélique,	léger précipité blanc.
Fenouil d'eau,	précipité blanc.
Gingembre,	précipité blanc-jaunâtre.
Genièvre,	fort précipité blanc.
Camomille,	précipité blanc.
Hysope,	précipité blanc, devenant rose pâle.
Mille-feuilles,	précipité jaune-brunâtre.
Boldo,	précipité jaunâtre.
Mastic,	» »
Macis,	» »
Coumarine,	» »
Eau-de-vie de marc,	précipité blanc-jaunâtre.
Rhum,	» » »

On remarque dans ce tableau que, seules, les essences à base de thuyone donnent un précipité rouge-groseille foncé, *très caractéristique,* et que toutes les autres essences donnent des précipités de couleur claire, blanche ou jaunâtre, à l'exception de celles qui renferment du citral en proportions notables et qui donnent un précipité rouge-orangé.

Pour faire l'essai sur les liqueurs, il suffit de prendre 10 cc. de distillatum et d'effectuer la réaction sur cette quantité ; après agitation, en regardant le tube par transparence de haut en bas, on distingue très nettement la coloration rose due à la présence de la thuyone. Après quelque temps de repos, on peut examiner le précipité qui s'est déposé et le comparer avec des tubes témoins.

Il convient de faire une remarque relativement à la recherche de la thuyone en présence du citral. En effet, le citral ne réagit pas avec le réactif de Legal, après condensation au moyen du phosphate d'aniline ; mais nous avons remarqué que, si l'on met un léger excès d'acide acétique (ce qui a lieu par notre procédé), le liquide se colore peu à peu en rouge-grenadine ; cette coloration est absolument stable et peut, par conséquent, gêner la recherche de la thuyone. Dans ce cas, il suffit d'ajouter de l'éther et d'agiter ;

le liquide se décolore complètement, et l'éther se colore en jaune ; en présence de la thuyone, il se dépose immédiatement, au fond de l'éprouvette, un précipité rouge.

Ce traitement à l'éther peut être effectué chaque fois qu'on recherche la thuyone dans une liqueur ; le précipité se rassemble rapidement et forme un anneau rouge très net à l'intersection des deux liquides.

Cette méthode permet de retrouver directement la thuyone dans le distillatum des liqueurs, sans concentration et, par conséquent, avec une très petite quantité du liquide à essayer. Nous avons fait un grand nombre d'essais sur des absinthes du commerce, et nous avons obtenu chaque fois, nettement, la réaction. Les essais effectués dans les mêmes conditions avec des distillatum d'essences ne renfermant pas de thuyone ne nous ont donné que de légers précipités de couleur jaune-clair.

Si les réactions obtenues de cette façon ne paraissent pas suffisamment nettes, on peut concentrer les essences en traitant par l'éther 30 cc., 40 cc. ou plus du distillatum émulsionné par l'eau ; puis, après évaporation de l'éther, on reprend le résidu par quelques cc. d'alcool.

Sur la caractérisation de l'acide benzoïque et sa recherche dans le beurre.

Par M. G. Halphen.

Depuis quelque temps, le commerce du beurre a été sollicité de mettre en œuvre un produit conservateur blanc, qui est fabriqué à l'étranger et dont la constatation dans le beurre conservé passe presque toujours inaperçue, parce qu'il consiste en un benzoate alcalin.

En effet, la recherche et la caractérisation de très petites quantités d'acide benzoïque présente de grandes difficultés ; elle repose, à l'heure actuelle, sur deux réactions principales : la formation de bleu d'aniline, comme l'a proposé autrefois M. Charles Girard, ou la nitration en vue de produire le diamido-benzoate d'ammoniaque, dont la solution alcaline est brun-rouge (Mohler). Le premier de ces procédés manque de sensibilité ; de plus, il présente des difficultés d'application dont on triomphe difficilement, et il n'est pas facile de préciser les conditions de réussite de la réaction chaque fois qu'il faut rechercher de petites quantités de produit.

Quant à la réaction de Mohler, l'essai que j'en ai fait, en me

conformant aux indications données dans le *Memento du chimiste*, a été encore moins satisfaisant. Par contre, j'ai reconnu qu'elle était susceptible d'une grande sensibilité et capable de déceler environ 1/2 milligr. de produit si l'on opère de la façon suivante :

On place l'acide benzoïque dans un tube à essai d'environ 16 centim. de longueur; on verse dessus 2 cc. d'acide sulfurique pur et à 66° du commerce, puis 0 cc.2 d'AzO^3H ; on mélange et l'on chauffe, en agitant de temps à autre, au-dessus d'une flamme de Bunsen ayant environ 4 centim. de hauteur, et tout près d'elle (en évitant que la flamme touche le fond du tube) ; on cesse d'agiter dès que la masse commence à bouillonner, et l'on maintient le tube immobile jusqu'à ce que les vapeurs qui le remplissent et qui vont s'en échapper soient épaisses et mélangées de vapeurs blanches. L'opération ne demande que quelques instants. Après refroidissement, on ajoute, en agitant, 5 à 6 cc. d'eau, qui produisent un échauffement et le dégagement de vapeurs nitreuses ; on ajoute peu à peu, en agitant après chaque addition, du sulfite de soude en solution aqueuse saturée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus du tout de vapeurs jaunes dans le tube; on rend bien homogène ; on laisse refroidir, puis on verse, peu à peu, à la surface du liquide, de l'ammoniaque pure ; il se produit une coloration rouge-orangé plus ou moins vive, selon la quantité d'acide benzoïque mis en œuvre (1).

Pour rechercher par ce moyen l'acide benzoïque dans le beurre, on fond celui-ci sur de l'eau de chaux saturée ; on brasse le mélange, en s'assurant que l'eau reste alcaline ; après refroidissement, on sépare la couche aqueuse, en comprimant au besoin le beurre ; on l'acidifie par un excès d'acide phosphorique, et l'on agite avec 1/2 volume d'éther sulfurique ; s'il se produit une émulsion, il faut la faire disparaître en ajoutant de l'alcool, *goutte à goutte* et *sans excès* ; on évapore *spontanément* l'éther décanté ; si le résidu est aqueux, on l'épuise une deuxième fois par l'éther, et l'on évapore *spontanément* celui-ci ; on obtient

(1) La réussite est rigoureusement subordonnée à l'exécution stricte du procédé tel qu'il vient d'être décrit ; si l'on modifie la façon de chauffer ou la durée de la chauffe, si l'on change les proportions d'acide, on risque de n'obtenir, par addition d'ammoniaque, qu'un faible brunissement, ou même aucun changement de coloration. Alors, en versant à la surface de l'essai, rendu alcalin, une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque, celle-ci développe très souvent une coloration rouge à la surface de contact. Il est donc recommandable, lorsque l'essai a donné un résultat négatif, de le compléter en faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque comme il vient d'être dit.

ainsi un résidu presque anhydre, qu'on laisse sécher à l'air libre ; dans la capsule même qui le contient, on verse 2cc. de SO^4H^2 ; on chauffe doucement (sans dépasser 100-110°) et en agitant pour dissoudre l'acide benzoïque ; après refroidissement, on ajoute 0cc. 2 d'AzO^3H fumant ; on rend homogène ; on verse ce liquide dans un tube à essais, et l'on termine comme nous l'avons indiqué plus haut.

Modifications pratiques de la méthode hydrotimétrique. Quelques considérations sur la valeur du procédé,

Par M. F. Telle, sous-directeur du Laboratoire municipal et régional de Reims.

La méthode hydrotimétrique de Clark, modifiée par Boutron et Boudet, est encore, à l'heure actuelle, très employée comme moyen rapide d'appréciation de la dureté des eaux. Est-il cependant procédé plus empirique que celui qui consiste à opérer sur un volume de 40cc., et à admettre un degré hydrotimétrique occupant $\frac{2cc.4}{23} = 0cc.1043$ et représentant *environ* 1centigr. de CO^3Ca par litre d'eau (exactement 0gr.0103) ?

Il nous a semblé désirable de rattacher cet essai au système général des analyses volumétriques, c'est-à-dire au système des liqueurs normales, et de mettre le degré hydrotimétrique en rapport simple avec le cc., et cela, sans trop modifier sa valeur en sels terreux, de façon à ne pas troubler les données que le chimiste et l'hygiéniste possèdent sur ce sujet.

Il est facile d'y arriver ; remarquons que le poids moléculaire du carbonate neutre de chaux est exactement 100. Supposons notre liqueur hydrotimétrique exactement N/10 et correspondant, par conséquent, à $\frac{SO^4H^2}{20}$; un litre équivaudra donc à :

$$\frac{CO^3Ca}{20} = \frac{100}{20} = 5\text{gr. de } CO^3Ca.$$

Si nous faisons un essai hydrotimétrique à l'aide de cette liqueur, mais en opérant sur 50cc. d'eau et en employant une burette ordinaire, graduée en dixièmes de cc., chaque cc. employé pour amener la mousse persistante représentera, par litre d'eau :

$$\frac{0,005 \times 1000}{50} = 0\text{gr.}10 \text{ de } CO^3Ca$$

et chaque dixième de cc., autrement dit chaque petite division de la burette, représentera exactement 1 centigr. de carbonate de chaux et sera le degré hydrotimétrique.

La modification que nous proposons d'introduire dans la méthode hydrotimétrique possède les avantages suivants : elle ne nécessite pas de matériel spécial, puisque la burette hydrotimétrique est une burette ordinaire divisée en dixièmes de cc. Elle facilite beaucoup la résolution des problèmes hydrotimétriques, la valeur du degré pour chaque élément se déduisant directement de son poids moléculaire, comme le montre le tableau suivant :

Corps cherché.	Poids moléculaire.	Valeur de 1° par litre.	Corps cherché.	Poids moléculaire.	Valeur de 1° par litre
CO^3Ca	100	0,010	$MgCl^2$	95	0,0095
SO^4Ca.	136	0,0136	CaO	56	0,0056
$CaCl^2$.	111	0,0111	MgO	40	0,004
$(AzO^3)^2Ca$ . .	164	0,0164	SO^3.	80	0,008
CO^3Mg. . . .	84	0,0084	Az^2O^5	108	0,0108
SO^4Mg. . . .	120	0,0120	Cl^2.	71	0,0071

Enfin, la valeur de ce degré est tellement voisine de celle du degré Boutron et Boudet qu'elle ne modifiè pas sensiblement les moyennes et les maxima auxquels les chimistes sont habitués.

Le maximum 30°, fixé pour le degré total d'une eau potable par le Comité d'hygiène publique de France, deviendrait 30°9 (pratiquement 31°), ce qui constitue une différence insignifiante, attendu que, d'un jour à l'autre, la même eau présente de plus grandes différences dans son degré total.

Préparation de la liqueur hydrotimétrique décime. — Nous préparons la liqueur hydrotimétrique N/10, comme l'a indiqué M. Courtonne, par saponification de l'huile d'olive ; on prend 32gr. d'huile d'olive, qu'on saponifie au bain-marie avec le mélange suivant :

Lessive de soude à 36°B⁶.	13gr.
Alcool à 90°	20gr.

Après saponification, on sèche le savon et on le dissout dans 800cc. d'alcool à 60° ; on laisse reposer pendant 48 heures aux environs de 0°, et l'on filtre.

Signalons en passant une observation importante : pour qu'une liqueur hydrotimétrique mousse bien, *il faut qu'elle soit nettement alcaline à la phtaléine du phénol ;* une liqueur exactement neutre réussit mal, et il en faut un plus grand volume pour

faire mousser l'eau distillée ; avec une bonne liqueur, nous employons 0cc.1 à 0cc.15 au plus pour faire mousser 50cc. d'eau distillée.

Il ne faut cependant pas exagérer cette alcalinité, et surtout il ne faut pas ajouter, comme on le recommande quelquefois, de la soude à une liqueur trop faible pour l'amener au titre voulu ; si la liqueur est trop faible, il n'y a d'autre ressource que d'y redissoudre du savon d'huile d'olive.

On obtient aussi une liqueur satisfaisante en employant, au lieu d'huile d'olive, de l'acide oléique purifié, qu'on sature avec un léger excès de soude.

Pour ajuster la liqueur, on commence par déterminer le volume nécessaire pour produire, avec 50cc. d'eau distillée, une mousse d'au moins 1 centim. de hauteur et persistant pendant une minute au moins. Cette quantité est généralement de 0cc.1, soit 1°.

On se sert, comme flacon hydrotimétrique, d'un flacon ordinaire de 125gr , forme haute, bouché à l'émeri, dans lequel on introduit 50cc. d'eau mesurés avec une pipette.

La façon d'agiter pour produire la mousse n'est pas indifférente, et elle est souvent la cause de la variabilité des résultats ; il importe donc d'agiter toujours de la même façon ; nous avons pris l'habitude d'agiter le flacon dans le sens de son axe d'un mouvement de va-et-vient rapide, mais non saccadé, afin de ne pas briser la mousse.

On répète la même opération sur 50cc. d'une liqueur type, dont un litre correspond à 0gr.20 de CO^3Ca, et qui doit par conséquent marquer 20°, déduction faite de la quantité nécessaire pour faire mousser l'eau distillée. Nous avons trouvé avantageux de préparer cette solution type en dissolvant 0gr.344 de sulfate de chaux cristallisé pur (dont nous donnons la préparation plus loin) dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. L'emploi du sulfate calcique permet d'avoir une liqueur *à base de chaux* sans être exposé aux inconvénients de pesée dus à l'hygrométricité du chlorure ou de l'azotate de calcium.

Un simple calcul de proportions, sur lequel nous n'avons pas à insister, permet d'ajuster la liqueur savonneuse dans le cas où elle est trop forte ; la dilution se fait évidemment avec l'alcool à 60°.

On détermine alors une fois pour toutes la quantité nécessaire pour faire mousser 50cc. d'eau distillée ; cette quantité constitue la correction à déduire de tous les essais ; nous avons dit qu'elle représentait en général 0cc.1, soit 1°.

Préparation du sulfate de chaux cristallisé pur. — On prépare la solution suivante :

Chlorure de calcium cristallisé pur . .	20gr.
Acide chlorhydrique pur	10 »
Eau distillée.	250 »

On y ajoute la solution suivante :

Acide sulfurique concentré pur . . .	10gr.
Eau distillée.	250 »

On mélange ; la précipitation n'est complète qu'au bout de 24 heures ; on jette alors le précipité cristallin sur un filtre à essorer par le vide ; on lave jusqu'à neutralité des eaux de lavage et absence de précipité par le nitrate d'argent ; on a ainsi du sulfate de chaux pur, cristallisé en fines aiguilles, qu'on sèche à froid dans un dessiccateur. La dissolution de ce sel à froid dans la quantité d'eau indiquée ne présente aucune difficulté, lorsqu'on opère par trituration dans un mortier de verre.

Détermination du degré hydrotimétrique d'une eau. – Degré total. — On opère, comme avec la solution type, sur 50 cc. d'eau à essayer. Le nombre de dixièmes de cc. employés pour l'obtention de la mousse persistante, duquel on déduit la correction, représente le degré total. Nous avons vu qu'en valeur absolue, il est très peu différent du degré Boutron et Boudet.

Degré persistant après ébullition. — Pour cette détermination, nous avons fait quelques essais au sujet de la soustraction uniforme de 3° du chiffre trouvé, car il nous est arrivé, pour des eaux essentiellement bicarbonatées-calciques, de ne pas même retrouver ces 3°. Cependant le bicarbonate neutre de chaux est incontestablement soluble dans l'eau ; cette solubilité est, suivant Frésénius, de 0gr.034 à 0gr.036 par litre, justifiant, par conséquent, cette défalcation de 3°.

Nous avons pris une solution de bicarbonate de chaux marquant 100° de notre burette ; après ébullition, réduction au 1/4 du volume, rétablissement du volume primitif avec l'eau distillée bouillie et refroidie, contact pendant une heure en vase clos avec agitation fréquente, puis filtration, nous avons un liquide qui donne, déduction faite de la correction, 2°5 persistants.

La même expérience, répétée sur une solution de bicarbonate de chaux marquant 30°, donne encore le même résultat 2°5. De plus, dans les deux cas, le titrage de l'alcalinité par SO^4H^2 N/10, en présence de l'orangé de méthyle, donne encore le même résultat (0cc.5 pour 100cc. du liquide). C'est donc ce chiffre que nous

défalquerons du degré persistant ; il indique, pour le carbonate neutre de chaux, une solubilité de 0gr.025 par litre, un peu plus faible par conséquent que celle indiquée par Frésénius.

Par cette méthode, nous avons obtenu, avec des eaux à la fois bicarbonatées et sulfatées calciques, des résultats tels qu'on ne semblerait pas devoir en attendre de la méthode hydrotimétrique, une concordance aussi parfaite que le permet l'appréciation d'un demi-degré avec l'alcalinité de l'eau exprimée en CO^3Ca et le dosage de SO^4H^2.

Degré magnésien. — Pour compléter cette étude, nous avons fait quelques essais au sujet de la valeur du degré pour l'évaluation des sels magnésiens, après précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Nous avons d'abord constaté que notre liqueur savonneuse possède bien l'équivalence de liqueur décime vis-à-vis de la magnésie. En effet, une liqueur de 0gr.492 de $SO^4Mg, 7H^2O$ par litre donne bien le chiffre 20° pour lequel elle a été calculée ; une solution de bicarbonate de magnésie, dont 50cc. saturent 1cc.8 de SO^4H^2 N/10, donne aussi le chiffre 18° qu'on doit obtenir.

Nous avons également constaté que la précipitation de la chaux est complète par un petit excès d'oxalate d'ammoniaque en liqueur ammoniacale après un repos de douze heures, de telle sorte que la liqueur filtrée donne un degré nul s'il n'y a pas de magnésie, et un degré exactement correspondant aux sels magnésiens s'il en existe.

Mais la précipitation de la chaux est très incomplète en liqueur neutre, de sorte que le degré trouvé après précipitation par une solution neutre d'oxalate (comme cela est toujours indiqué) est beaucoup trop fort ; il peut échapper jusqu'à la moitié de la chaux, lorsqu'on traite ainsi une solution mixte de sulfates de chaux et de magnésie.

La précipitation en liqueur ammoniacale s'impose donc, si l'on veut avoir un résultat exact ; mais est-il possible d'opérer ainsi avec des eaux bicarbonatées magnésiennes et ne risque-t-on pas de provoquer, par l'alcalinité du milieu, une précipitation du carbonate neutre de magnésie ? Il ne le semble pas, car, dans une expérience directe sur notre solution marquant 18°, nous n'avons constaté aucune précipitation par la solution ammoniacale d'oxalate après douze heures de repos ; on sait, d'ailleurs, que la précipitation du carbonate de magnésie est très incomplète, sinon nulle, en présence des sels ammoniacaux. Il n'y a pas davantage de phénomènes d'entraînement par l'oxalate de

chaux qui se sépare d'une solution mixte de bicarbonate de chaux et de magnésie.

Nous employons, pour la séparation de la chaux dans ces conditions, la solution suivante :

Oxalate d'ammoniaque		4gr.
Ammoniaque à 22°		10 »
Eau distillée	q. s. p.	100cc.

A 100cc. d'eau à essayer, nous ajoutons cette solution dans la proportion de 1 goutte par chaque degré total, évitant ainsi un trop grand excès d'oxalate, qui a une influence retardatrice sur l'apparition de la mousse. Il est facile de faire la correction due au volume d'oxalate ajouté, mais elle est, le plus souvent, négligeable.

Pour terminer cette étude, il nous restait à déterminer la correction à faire subir au degré persistant après l'ébullition, dans le cas de la présence du bicarbonate de magnésie. Les auteurs ne sont pas d'accord sur la solubilité, dans l'eau, du carbonate de magnésie ; en opérant sur des solutions de titre variable, nous n'avons pas obtenu la constance de résultats que nous avons remarquée avec le bicarbonate de chaux : une solution marquant 18° avant l'ébullition donne 6° persistants (également 0cc.6 de SO^4H^2 N/10) ; une solution marquant 50° donne 8° persistants (0cc.8 aussi de SO^4H^2 N/10) ; enfin, une solution saturée, dans l'eau bouillie, d'hydrocarbonate de magnésie des pharmacies, faite à froid avec 24 heures de contact, donne 11° ; son alcalinité sur 100cc. est représentée par 2cc.2 de SO^4H^2 N/10. On remarquera qu'il y a toujours correspondance avec l'alcalinité exprimée en volume de SO^4H^2 N/10, mais que la solubilité, déjà plus forte qu'avec CO^3Ca, n'est pas constante ou plutôt que le composé formé par l'ébullition d'une solution de bicarbonate de magnésie n'est pas constant : il y a donc lieu de faire des réserves sur l'évaluation hydrotimétrique des sels magnésiens ; on ne peut compter que sur l'exactitude du degré magnésien total. Ces déterminations étant d'ailleurs une exception, nous n'avons pu faire d'essais que sur des solutions artificielles.

Le tableau par lequel nous terminons cette note permet de constater une réelle concordance entre les déterminations hydrotimétriques et les dosages directs. Cependant deux eaux très chargées (n°s 3 et 5) présentent une assez grande différence dans les chiffres de SO^3. Il est permis de supposer dans l'eau n° 3, qui est chargée de résidus industriels, la présence de sulfates alca-

lins, et dans l'eau n° 5, qui contient plus de 100 milligr. d'Az^2O^5 par litre, la présence du nitrate de chaux, qui provoquerait une augmentation du degré persistant. Dans de telles eaux, on ne saurait compter sur une concordance entre les diverses déterminations, et nous n'avons d'autre but que de montrer que cette concordance existe pour des eaux essentiellement bicarbonatées ou sulfatées calciques.

	DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES				CO^3Ca		SO^3 du SO^4Ca	
	Boutron et Boudet		Liqueur decime		par alcalimétrie	par hydrotimétrie	dosage direct	par hydrotimétrie
	total	persistant	total	persistant				
Eau des fontaines de Reims	21°5	1°	22°	1°5	gr. 0,200	gr. 0,205	gr. 0,0096	gr. 0,012
Eau n° 1	29,5	10,5	30	11,5	0,180	0,185	0,098	0,092
— n° 2	21,5	1.5	22	2	0,197	0,200	0,013	0,016
— n° 3	106	69	110	72	0,370	0,380	0,608	0.576
— n° 4	22,5	1,5	23	2	0,215	0,210	0 0168	0,016
— n° 5. Environs de Paris			165	125	0,40	0,40	0,838	1,00

Recherche du cobalt en présence de grandes quantités de nickel,

Par M. M. Emm. Pozzi-Escot.

J'ai déjà indiqué à différentes reprises comment on peut rechercher le nickel en présence de très grandes quantités de cobalt ; le problème inverse n'est pas moins intéressant et se solutionne facilement par l'application des réactions que j'ai indiquées. Supposons, par exemple, une solution renfermant 0gr.01 de nitrate de cobalt et 10 gr. de nitrate de nickel, soit une proportion de 1.000 pour 1. On concentre la solution, de manière qu'elle occupe à peu près 25 à 50 cc. ; lorsqu'elle est encore chaude, on y verse une solution bouillante et saturée de 50 gr. de molybdate d'ammonium ; on agite ; il se forme presque instantanément un précipité verdâtre, qui entraîne tout le nickel ; on place dans l'eau le vase dans lequel a été effectuée la réaction, et l'on filtre à froid. La solution a déjà une teinte rosée, caractéristique du cobalt ; pour pousser la caractérisation plus loin, on ajoute un fort excès de lessive concentrée de soude caustique et un peu de persulfate d'ammonium ou d'eau oxygénée, et

l'on chauffe à l'ébullition ; le cobalt se précipite à l'état d'oxyde brun. On le reçoit sur un filtre ; on le lave, et l'on peut caractériser le cobalt à la perle; l'ensemble des opérations demande à peine un quart d'heure.

Sur le beurre de Tonka,

Par M. Duyk

J'ai eu l'occasion d'analyser un échantillon de la matière grasse de la fève de Tonka (*Coumarouna excelsa*), employée pour la préparation de certaines confiseries, et qui est actuellement l'objet d'un trafic assez important entre la Hollande et d'autres pays.

Le beurre en question se présente sous l'aspect d'une masse cireuse, de coloration jaunâtre, virant à l'orangé. Son odeur, qu'il faut attribuer surtout à la présence de la coumarine, est suave.

Il m'a suffi, pour extraire ce dernier produit, de traiter quelques grammes de matière grasse par un peu d'eau chaude, d'agiter vivement le mélange maintenu à 100° et de filtrer à travers un papier mouillé. Au bout de quelques heures, le filtratum refroidi se montre rempli de belles aiguilles blanches, enchevêtrées, fondant à 68-69°.

Voici les constantes de cette matière grasse :

Point de fusion.	28°
Indice de réfraction (échelle du butyro-réfractomètre de Zeiss-Abbe) . . .	47°
Densité à 100 degrés. (Balance Mohr-Westphall). . . .	0,888
Température critique de dissolution. (Tube ouvert; 1 vol. beurre, 2 vol. alcool absolu).	32,5
Indice de saponification	257
Chiffre d'éther	250
Indice des acides volatils solubles. (Selon Leffmann-Beam)	5,4

On note de notables proportions d'acides volatils insolubles.

(*Travail exécuté au Laboratoire de l'administration des douanes et accises de Bruxelles*).

Compte rendu du premier Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques.

Ce Congrès, organisé par la Société de la Croix-Blanche de Genève, s'est tenu à Genève du 8 au 12 septembre 1908.

Nous devons féliciter ses organisateurs, notamment M. Vuille,

président de la Société de la Croix-Blanche, M. Dunant, président du Congrès, qui a dirigé les débats avec beaucoup d'autorité et de courtoisie, et M R. Fazy, secrétaire général. La Commission des fêtes, présidée par M. Rutty, s'est chargée de rendre très agréable le séjour des congressistes à Genève, et les dames congressistes ont trouvé auprès du Comité des dames de Genève le plus aimable accueil.

La délégation officielle française a pris une très grande part aux travaux du Congrès. M. A. Gautier était président d'honneur du Congrès ; le président de la délégation française était M. Bordas et le secrétaire général M. Roux. Les délégués officiels français étaient MM. Bonjean, Bordas, Ogier (ministère de l'Intérieur), Bordas (ministère des Finances), Bordas, Ricard et Roux (ministère de l'Agriculture), Halphen (ministère du Commerce), Domergue et Perrot (ministère de l'Instruction publique), Allain (ministère de la Guerre), Chesney, Kioes, Lévy et Warrain (ministère de la Justice). C'est à M. Franche, secrétaire de la délégation française, qu'incombait la plus lourde tâche; il s'en est aequitté de manière à mériter les félicitations des congressistes de notre pays.

Le Congrès de Genève avait pour objet de définir les aliments *commercialement* purs. de manière à établir une sorte de Codex alimentaire international. Dans ce but, les organisateurs du Congrès avaient fait appel aux intéressés eux-mêmes, commerçants et industriels, pour leur demander de préciser les conditions dans lesquelles doivent être obtenus les divers produits alimentaires pour pouvoir être considérés comme purs.

On devait établir pour chaque produit alimentaire :

1° La définition du produit pur, suivant les usages commerciaux;

2° Les manipulations pouvant être admises comme licites;

3° Les pratiques à condamner comme frauduleuses.

Les définitions adoptées par le premier Congrès, seront, dans les Congrès ultérieurs, examinées et discutées successivement par les hygiénistes, les chimistes et les légistes, car le but poursuivi consiste à établir des bases pour les réglementations internationales à intervenir en vue de la répression des fraudes.

Ce premier Congrès était donc celui dans lequel le commerce et l'industrie faisaient connaître leurs *desiderata*; c'était, en quelque sorte, un plebiscite du commerce loyal. Dès le début du Congrès, on a reconnu qu'il ne serait pas possible de remplir entièrement le programme qui avait été tracé et qu'on devrait se borner à donner les définitions.

En ce qui concerne les manipulations licites, leur discussion eût demandé beaucoup trop de temps, et il a été décidé que les commerçants et les industriels feraient un exposé de celles qu'ils jugent licites; ces manipulations feront l'objet de l'étude des

hygiénistes dans le prochain Congrès. Disons de suite qu'il a été décidé que le second Congrès aurait lieu à Paris en 1909, probablement vers le mois d'octobre.

Nous allons examiner successivement les diverses définitions qui ont été adoptées par le Congrès.

VINS. — *On doit comprendre sous le nom général de vin, le produit de la fermentation alcoolique complète ou incomplète du raisin frais ou du jus de raisin frais.*

La discussion a principalement porté sur les mots *complète ou incomplète ;* il a paru utile de les maintenir, parce que certains vins naturels provenant de moûts riches en sucre ne peuvent fermenter d'une manière complète et renferment, par conséquent, une certaine quantité de sucre.

On n'a pas cru utile, comme le proposaient certains congressistes, d'ajouter après *fermentation alcoolique* les qualificatifs *normale* ou *exclusive* ou *naturelle.*

En ce qui concerne l'origine des vins, on a adopté la proposition suivante :

A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région le vin qui en provient exclusivement.

VINS MOUSSEUX. — Les vins mousseux ont été nettement différenciés des vins gazéifiés; voici, en effet, les définitions adoptées :

Le vin mousseux naturel est celui dont la mousse résulte exclusivement de la fermentation alcoolique. Ce terme générique désigne les vins rouges et blancs de n'importe quel pays.

La définition primitive portait *fermentation alcoolique en bouteilles.* Les mots *en bouteilles* ont été supprimés, car, si l'on produit ainsi actuellement la plupart des vins mousseux, il est possible de les préparer également dans des fûts suffisamment résistants ou dans des récipients spéciaux.

On a adopté ensuite une proposition relative à l'origine des vins mousseux :

A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région le vin mousseux qui en provient exclusivement et qui a été manutentionné dans cette région ou dans ce pays.

VINS GAZÉIFIÉS. — *Le vin dont l'effervescence est produite même partiellement par l'introduction directe du gaz acide carbonique s'appelle vin gazéifié ou vin mousseux gazéifié.*

VINS DE LIQUEUR. — *On appelle vins de liqueur les vins préparés par l'un des procédés suivants ou qui résultent du coupage de ces différents vins :*

1° *Vins secs et suralcoolisés ;*

2° *Vins demi-doux, résultant de la fermentation partielle, celle-ci étant arrêtée naturellement ou par addition d'alcool ;*

3° *Vins doux, résultant de l'addition d'alcool à la vendange ou au moût ;*

4° *Vins cuits alcoolisés.*

Pour la préparation de ces divers vins, le raisin peut être plus ou moins passerillé.

On a également adopté la proposition suivante :

Dans la vinification, il y a lieu d'employer, en général, l'alcool de vin, de préférence, ou bien d'autres alcools, mais ces derniers rectifiés à 95° au minimum.

Le Congrès a enregistré les vœux suivants :

En ce qui concerne le vinage des vins, il est à souhaiter que toutes les nations autorisent pour l'exportation et admettent pour l'importation que les vins soient additionnés d'une proportion d'alcool ne dépassant pas 3 p. 100 de leur volume

On entend par produits vinicoles tous vins et spiritueux provenant de la fermentation, du mutage, de la cuisson, de la distillation ou de la concentration du jus de raisin frais ou des mélanges de ces produits entre eux.

Au cours de la discussion sur les vins de liqueur, on a adopté la proposition d'ordre général suivante :

Lorsqu'un pays a défini l'un des produits de son sol ou de sa fabrication et établi des règlements pour protéger le dit produit contre l'imitation frauduleuse qui pourrait en être faite par ses nationaux, les autres pays devront sur leur territoire accorder à ce produit une protection identique.

ALCOOL. — *L'alcool ordinaire est le produit de la distillation avec rectification d'un liquide fermenté quel qu'il soit.*

La discussion a porté sur l'opportunité d'ajouter le mot *alimentaire* à la suite du mot *alcool*. Le Congrès n'a pas adopté cette adjonction.

On a adopté ultérieurement la proposition suivante :

L'alcool utilisé dans l'alimentation doit toujours être vendu avec l'indication de la matière première de laquelle il provient.

EAUX-DE-VIE. — *L'eau-de-vie, en général, est le produit du mélange d'alcool ordinaire ramené au degré de consommation avec l'eau.*

L'eau-de-vie de vin est le produit de la distillation exclusive du vin.

L'eau-de-vie de cidre ou de poiré est le produit de la distillation exclusive des cidres ou des poirés.

L'eau-de-vie de marc ou marc est le produit de la distillation exclusive des marcs de raisins frais additionnés ou non d'eau.

Le cognac ou l'eau-de-vie des Charentes est le produit de la distillation des vins naturels récoltés et distillés dans les limites administratives de la Charente et de la Charente-Inférieure, suivant les procédés charentais.

Au sujet de la définition du cognac, une discussion très vive s'est élevée entre les délégués français et des délégués étrangers, qui alléguaient que la dénomination *cognac* était tombée actuellement dans le domaine public et pouvait par suite s'appliquer à toutes les eaux-de-vie de vin. La majorité du Congrès n'a pas admis cette interprétation :

L'armagnac ou eau-de-vie d'Armagnac est le produit de la distillation des vins récoltés et distillés dans le pays d'Armagnac, suivant les procédés usités dans ce pays.

Le kirsch ou eau-de-vie de cerises est le produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation des cerises et merises.

Les eaux-de-vie de prunes, mirabelles, quetschs. etc., sont les produits de la fermentation alcoolique et de la distillation des dits fruits.

Le genièvre est le produit de la distillation simple en présence de baies de genièvre du moût fermenté des céréales.

Les rhums et tafias sont les produits alcooliques obtenus par la fermentation et la distillation du jus de canne à sucre (vesou cru ou cuit) ou des mélasses, sirops, vinasses.

Au sujet des rhums, le Congrès a émis le vœu *que tout mélange de rhum pur avec un alcool quelconque, ne puisse être présenté à l'acheteur sous la dénomination de rhum, à moins que celle-ci ne soit accompagnée d'un qualificatif très apparent, écrit en caractères aussi gros que le nom lui-même, tel que, par exemple, « Rhum Fantaisie ».*

LIQUEURS. — *Les liqueurs sont des eaux-de-vie aromatisées soit par macération de substances végétales, soit par distillation en présence de ces mêmes substances, soit par addition du produit de la distillation de ces substances en présence de l'alcool ou de l'eau, soit par l'emploi combiné de ces divers procédés, édulcorées ou non au moyen du sucre, du glucose, du sucre de raisin ou du miel et colorées ou non au moyen de substances inoffensives.*

VINAIGRES. — *Le vinaigre de vin est le produit exclusif de la fermentation acétique du vin.*

Une discussion s'est engagée sur le fait de savoir si la dénomination *vinaigre* devait s'appliquer exclusivement au vinaigre de vin. En effet, si, dans les langues d'origine latine, le mot *vinaigre* évoque l'idée de vin, il n'en est pas de même dans les langues de racine germanique, l'allemand, par exemple, où le mot *essig* s'applique à toutes sortes de vinaigres. On a adopté finalement le vœu suivant :

Le vinaigre sera toujours vendu sous une dénomination indiquant le produit ayant servi à sa fabrication.

La teneur en acide acétique des vinaigres d'alcools ayant été mise en discussion, le Congrès a adopté la limite minima de 6 p. 100.

Les vinaigres de bière, de malt, de cidre, etc. doivent provenir exclusivement de la fermentation acétique des liquides dont ils portent le nom.

Les délégués allemands ont fait observer qu'on vend en Allemagne, pour la consommation, du vinaigre provenant de la distillation du bois, qui ne rentrerait donc pas dans la définition adoptée pour les vinaigres, lesquels doivent provenir de la fermentation acétique des liquides alcooliques.

On a alors adopté la définition suivante pour les vinaigres :

Les vinaigres sont le produit de la fermentation acétique des liquides alcoolisés ou des produits de la distillation du bois, après rectification.

Dans tous les cas, on doit indiquer la nature ou l'origine du vinaigre. La dénomination de *vinaigre* tout court est exclue.

Cidre. — *Le cidre est le produit de la fermentation alcoolique du jus de pommes ou de poires fraîches, ces dernières dans la proportion maximum de 10 p. 100, extrait avec ou sans addition d'eau.*

Le cidre pur jus est le produit de la fermentation alcoolique du jus de pommes fraîches obtenu sans addition d'eau.

Poiré. — *Le poiré est le produit de la fermentation du jus de poires fraîches extrait avec ou sans addition d'eau.*

Le poiré pur jus est le produit de la fermentation du jus de poires fraîches obtenu sans addition d'eau.

Cidre et poiré mousseux. — *Le cidre et le poiré mousseux sont les produits de la fermentation en bouteilles du cidre et du poiré.*

Le cidre gazeux et le poiré gazeux sont obtenus par l'introduction directe de l'acide carbonique.

Bière. — *La bière est la boisson obtenue par fermentation alcoolique d'un moût fabriqué avec du houblon, du malt d'orge, de la levure et de l'eau.*

X. Rocques. (*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Action de l'émanation du radium sur les solutions de sels de cuivre. — Mme CURIE et Mlle GLEDITSCH (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 août 1908). — Après avoir observé la production de métaux alcalins et de lithium dans les solutions de sel de cuivre soumises à l'action de l'émanation du radium, MM. Ramsay et Cameron ont conclu qu'en présence de cette émanation, le cuivre éprouve une *dégradation* en éléments de la même famille et de poids atomique inférieur (potassium, sodium, lithium).

Mme Curie et sa collaboratrice ont cherché à reproduire l'expérience de MM. Ramsay et Cameron, mais en se plaçant dans des conditions convenables pour éviter les causes d'erreurs, dont la principale est l'emploi des vases de verre, qui contiennent toujours du lithium.

Les expériences faites par Mme Curie et Mlle Gleditsch leur ont montré qu'il est difficile d'avoir des produits chimiques exempts de lithium ; on en trouve dans l'eau distillée et dans presque tous les réactifs; si un réactif n'en contient pas, il suffit

de le mettre dans un vase de verre pour qu'il en renferme quelque temps après.

Il n'y a pas à songer à remplacer le verre par le quartz (dont se sert actuellement M. Ramsay), attendu que les vases de quartz contiennent du lithium ; il suffit de traiter un morceau de quartz par de l'acide fluorhydrique exempt de lithium pour que, dans le résidu, on constate la présence du lithium. Le quartz transparent en contient plus que le quartz opaque.

Il est donc indispensable de ne se servir que de vases en platine L'appareil construit par Mme Curie et Mlle Gleditsch se compose d'un récipient cylindrique en platine placé horizontalement et portant, à une extrémité, un petit tube de platine vertical, par lequel on introduit la solution ; ce tube reçoit un couvercle de platine. Un tube de verre est soudé sur le tube de platine et muni d'une tubulure latérale à robinet ; la solution est introduite dans l'appareil au moyen d'un siphon de platine ; elle est retirée par le même procédé et ne se trouve à aucun moment en contact avec le verre de l'appareil.

L'eau et les acides employés ont été redistillés dans un alambic de platine et conservés dans des bouteilles de platine ; cette précaution est surtout indispensable pour SO^4H^2. Avec les réactifs ainsi purifiés, on pouvait avec beaucoup de peine découvrir le lithium dans le résidu du traitement de 50 gr. de sulfate de cuivre, mais on ne pouvait plus constater sa présence dans le résidu du traitement de 2 gr. de ce sel.

L'émanation était fournie par une solution contenant 0 gr. 19 de radium (soit 0 gr. 25 de chlorure de radium) ; elle était d'abord condensée dans un serpentin plongé dans l'air liquide, puis aspirée dans l'appareil d'expérience. Mme Curie et Mlle Gleditsch ont introduit dans leur appareil 7 cc. de solution de sulfate de cuivre pur ; ce liquide présentait une grande surface libre relativement à son volume ; l'appareil a ensuite été fermé à la lampe ; l'émanation était introduite à plusieurs reprises ; pour assurer sa dissolution, on agitait la solution en inclinant l'appareil placé dans la glace fondante ; les poids de métal employés ont été de 26 centigr. dans une expérience et de 14 centigr. dans une autre. Lorsque les expériences ont été considérées comme terminées, on a transporté la solution dans un creuset de platine, et on l'a additionnée de quelques gouttes d'AzO^3H ; on a introduit dans ce creuset une électrode de platine, sur laquelle le cuivre s'est déposé ; la solution, privée de cuivre, a été évaporée à siccité et chauffée juste assez pour chasser SO^4H^2 ; le résidu a été dissous dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré pour enlever les traces de cuivre encore présentes ; le liquide a été filtré sur un entonnoir de platine, recueilli sur un couvercle de platine et évaporé à siccité, puis pesé.

On a soumis au même traitement 7 cc. d'une solution de sul-

fate de cuivre qui n'a pas été soumise à l'action de l'émanation du radium ; les résidus finalement obtenus ont été de 4 et 5 dixièmes de milligr. pour les deux premières expériences et de 3 et 2 dixièmes de milligr. pour les expériences témoins.

L'examen spectroscopique a montré que le résidu contenait principalement du sodium et un peu de potassium, mais pas de lithium. Une expérience faite avec des mélanges de sulfates de sodium et de lithium a montré qu'on peut encore, bien qu'avec peine, constater la présence de la raie rouge du lithium avec un mélange contenant 10.000 parties de sulfate de sodium pour 1 partie de sulfate de lithium et qu'il est facile de voir cette raie avec un mélange contenant 3.000 parties de sulfate de sodium pour une partie de sulfate de lithium. Par suite, la quantité de métal lithium qui pouvait être présente était de beaucoup inférieure à celle dont MM. Ramsay et Cameron ont constaté la présence en opérant avec les mêmes quantités de cuivre et d'émanation, ce qui résulte probablement de la suppression de l'emploi du verre.

En résumé, Mme Curie et Mlle Gleditsch n'ont pas réussi à confirmer les expériences de MM. Ramsay et Cameron ; il leur est impossible d'affirmer qu'il ne s'est formé, dans leurs expériences, aucune trace de sodium ou de lithium, mais elles pensent que le fait de la formation de ces éléments ne peut être considéré comme scientifiquement établi.

Nouveau procédé de préparation de l'hydrogène. — M. MAURICHEAU-BEAUPRÉ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 août 1908). — M. Mauricheau-Beaupré propose un procédé de fabrication de l'hydrogène basé sur la décomposition de l'eau par l'aluminium en limaille fine, additionnée d'une petite quantité de bichlorure de mercure et de cyanure de potassium pulvérisés.

Ce mélange d'aluminium, de bichlorure de mercure et de cyanure de potassium, auquel l'auteur a donné le nom d'*hydrogénite*, doit être conservé à l'abri de l'humidité. 1 kilo de ce mélange, traité par un excès d'eau, dégage environ 1.300 litres d'hydrogène.

Pour préparer l'hydrogène, on place le mélange dans un récipient construit avec des matériaux usuels, et on l'additionne d'un litre d'eau environ par kilo ; au bout de quelques secondes, la réaction commence, et la masse s'échauffe ; on règle alors la rapidité du dégagement d'hydrogène en modérant la température, qui ne doit pas dépasser 80 degrés ; on arrive à ce résultat en introduisant dans l'appareil générateur une quantité d'eau variable, qu'on détermine d'après la température qu'on désire obtenir. En maintenant la température vers 70 degrés, la quan-

tité d'aluminium contenue dans l'appareil est complètement oxydée au bout de deux heures.

Le rendement est mauvais si la température s'élève à 100 degrés ou si la préparation est noyée dans une trop grande masse d'eau.

L'hydrogène qui se dégage est pur et possède son maximum de force ascensionnelle.

La réaction ne laisse qu'un résidu neutre, constitué par de l'alumine hydratée très pure.

Le procédé de M. Mauricheau-Beaupré est surtout recommandé pour le gonflement des ballons.

Recherche du cuivre et du fer par les thiosulfocarbamates. — M. DELÉPINE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1908). — L'acide thiosulfocarbamique est de l'acide carbamique ($H^2Az.CO.OH$), dans lequel l'oxygène de CO et celui de l'OH sont remplacés par du soufre Les H de l'aminogène H^2Az peuvent être remplacés par un ou deux radicaux monovalents. L'acide thiosulfocarbamique a pour formule $H^2Az.CS.SH$.

Lorsqu'un H de l'aminogène est remplacé par le radical phényle, on a l'acide phénylthiosulfocarbamique ($C^6H^5.HAz.CS.SH$) ; une substitution analogue permet d'obtenir l'acide diisobutylthiosulfocarbamique [$(C^4H^9i)^2Az.CS.SH$].

Ces acides sont des composés très instables, se scindant en sulfure de carbone et base azotée ; on obtient les sels des alcoylthiosulfocarbamates en faisant réagir le sulfure de carbone sur les amines grasses. Exemple :

$$(C^2H^5)^2HAz + CS^2 + HAz(C^2H^5)^2 = (C^2H^5)^2Az.CS\,S[AzH^2(C^2H^5)^2]$$

diéthylthiosulfocarbamate de diéthylammonium.

On peut diminuer la dépense en amine grasse en remplaçant une des deux molécules de la formule ci-dessus par une molécule d'alcali ou une demie d'alcalino-terreux Exemple :

$$(C^2H^5)^2HAz + CS^2 + NaOH = (C^2H^5)^2Az.CS.SNa + H^2O$$

Ces sels alcalins sont solubles dans l'eau et donnent, par double décomposition avec la plupart des sels métalliques, des sels qui ont la propriété d'être solubles dans les solvants organiques ; de plus, ces sels métalliques sont très stables, et les propriétés des métaux y sont dissimulées ; leur couleur ne répond nullement à celle des sels minéraux : elle est brun-jaunâtre pour le cuivre, brun-rougeâtre pour le fer, vert brillant pour le cobalt, vert sombre pour le nickel, etc.

Les dialcoylthiosulfocarbamates alcalins dérivés d'amines secondaires, à partir du terme diéthylamine, sont des réactifs utilisables pour extraire des métaux de leur solution aqueuse au moyen de solvants organiques (éther, benzine).

Le cuivre est le métal qui donne, avec ces composés, la coloration la plus intense; une solution contenant 1/1.000.000 de cuivre se colore nettement en jaune.

On procède de la manière suivante pour déceler des millièmes de milligr. de fer ou de cuivre: on verse dans la liqueur à essayer quelques gouttes d'une solution très diluée de dialcoylthiosulfocarbamate alcalin; on ajoute un peu d'éther redistillé dans un appareil de verre; on agite; on ajoute quelques cc. de benzine également redistillée dans un appareil de verre; on agite et on laisse reposer; on décante la benzine dans un creuset de porcelaine (on peut employer seulement de l'éther, mais il faut en consommer une plus grande quantité); on évapore à siccité le solvant; on ajoute au résidu 2 gouttes d'AzO^3H pur; on évapore et l'on calcine; il reste alors une trace colorée d'oxydes; on ajoute 1 goutte d'AzO^3H; s'il n'y a que du cuivre, tout se dissout; s'il y a du fer, la dissolution est partielle; dans le premier cas, on évapore à siccité le nitrate de cuivre formé, et l'on observe une coloration brun-jaunâtre intense en ajoutant de nouveau le réactif lui-même; on peut encore caractériser le cuivre avec une solution très étendue de ferrocyanure de potassium, qui donne une coloration rose.

S'il y a du fer, AzO^3H ne nettoie pas complètement le creuset, dans lequel il reste un enduit ocracé insoluble; on ajoute quelques gouttes d'eau; on chauffe, et l'on décante dans un deuxième creuset la solution cuivrique, qu'on traite comme précédemment; on ajoute dans le creuset, qui contient seulement le fer, une parcelle de bisulfate de potasse, qu'on fait fondre, et l'on promène la solution sur les taches d'oxyde; celles-ci se dissolvent; on laisse refroidir, et l'on ajoute une ou deux gouttes de solution très étendue de sulfocyanure de potassium, puis de l'éther; celui-ci se colore en rose

Si l'on a à rechercher le cuivre et le fer dans des matières solides ou colorées, on les sèche, et, après dessiccation, on les calcine; on reprend les cendres par AzO^3H; on évapore, et l'on calcine de nouveau; on a alors les oxydes de fer et de cuivre, qu'on dissout, et l'on continue l'opération comme il a été dit ci-dessus.

Avec le dialcoylthiosulfocarbamate de soude, M. Delépine a constaté la présence du cuivre dans les eaux distillées, dans les extraits pharmaceutiques et dans le sang d'un escargot.

Dosage du phénol et de l'acide salicylique par le procédé de Messinger et Vortmann. — M. BOUGAULT (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 1er juillet 1908). — M. Bougault a étudié le procédé décrit par MM. Messinger et Vortmann en 1889 (1) pour le dosage des

(1) *Berichte d. deuts. chem. Gesellschaft*, 1889, p. 2313 et 1890, p. 2755.

composés phénoliques, et il a recherché quels sont les produits de la réaction.

MM. Messinger et Vortmann ont obtenu, par l'action de l'iode et de la potasse sur le phénol, un composé rouge-violacé, auquel ils ont attribué la formule $C^6H^3I^2OI$ (diiodophénol-iode), comportant l'existence d'un éther hypoïodeux de la fonction phénol.

Avec l'acide salicylique, ils ont obtenu un produit de même couleur, qu'ils ont représenté par la formule $C^6H^3I(OI)CO^2K$ (sel de potassium de l'éther hypoïodeux d'un acide salicylique monoïodé).

M. Bougault a constaté que l'action de l'iode sur le phénol et sur l'acide salicylique, en présence des alcalis, conduit toujours à un même composé $(C^6H^2I^2O)^x$, qui n'est autre que le *corps rouge* de Lautemann (1), dont MM. Messinger et Vortmann ne semblent pas avoir eu connaissance. Le soi-disant diiodophénol-iode n'est qu'un mélange du corps rouge de Lautemann et de triiodophénol 1. 2. 4. 6 ; le soi-disant sel de potassium de l'éther hypoïodeux d'un acide salicylique monoïodé n'est qu'un mélange du même corps rouge avec le sel de potassium de l'acide 3. 5 diiodosalicylique, très peu soluble dans l'eau.

Etant donnée la complète insolubilité du corps rouge de Lautemann, on peut l'utiliser pour le dosage et la séparation de l'acide salicylique (et aussi du phénol, bien que cela présente moins d'intérêt).

Soit un mélange de 0 gr. 10 d'acide salicylique et de 0 gr. 20 d'acide cinnamique ; on dissout ce mélange dans 50 cc. d'eau additionnée de 1 gr. de carbonate de sodium desséché ; on ajoute un excès d'iode, et l'on porte au bain-marie bouillant pendant 20 minutes ; on maintient à l'ébullition à reflux pendant 10 minutes, en ajoutant un peu d'iode de temps à autre, pour qu'il y en ait toujours un excès ; l'acide salicylique est ainsi transformé intégralement en corps rouge ; on enlève l'excès d'iode à l'aide du sulfite de soude, et l'on reçoit le précipité sur un creuset de Gooch garni d'amiante ; le poids du précipité, après dessiccation, multiplié par $\frac{148}{344}$, donne le poids de l'acide salicylique.

Si l'on acidule les eaux-mères par HCl et qu'on les agite avec l'éther, on en retire la totalité de l'acide cinnamique, qui n'a pas participé à la réaction.

L'acide paraoxybenzoïque se comporte comme l'acide salicylique.

Réactions différentielles des crésols. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1908). —

(1) *Liebigs's Annalen*, 1861, p. 309.

M. Denigès a montré (1) que la tyrosine donne, avec l'aldéhyde ordinaire (éthanal) ou ses polymères (paraldéhyde, métaldéhyde), en milieu sulfurique, une coloration rouge-groseille; avec le formol (méthanal, la coloration est verte).

M. Denigès a constaté que ces colorations sont dues à la fonction phénolique de la tyrosine, notamment au groupe paracrésyl que ce corps renferme; il a alors pensé qu'on pouvait utiliser le formol ou l'aldéhyde pour différencier les crésols (orthocrésol, métacrésol et paracrésol).

En effet, si l'on met dans un tube 0cc.1 d'une solution alcoolique d'orthocrésol au dixième (au besoin on ajoute un peu plus d'alcool pour dissoudre le crésol), 4cc. d'acide acétique cristallisable et 2 ou 3 gouttes de formol; si l'on agite et qu'on ajoute ensuite 1cc. de SO^4H^2, il se produit une coloration rose, puis groseille.

Avec le métacrésol, la coloration est violacée.

Avec le paracrésol, elle devient lentement verdâtre à froid et rapidement à chaud.

Par addition d'un grand excès d'alcool, cette dernière teinte persiste, tandis qu'on voit disparaître les colorations fournies par les autres crésols, surtout le méta.

Ces réactions permettent, non-seulement d'identifier les crésols, mais encore de les rechercher dans les mélanges et même de les doser par comparaison colorimétrique avec des étalons.

Si l'on remplace le formol par la paraldéhyde (cette dernière est préférable à l'aldéhyde ordinaire, qui est peu maniable à cause de sa volatilité), on prend 5 à 10 milligr. de crésol et quelques gouttes d'alcool pour le dissoudre, et l'on ajoute 4cc. de SO^4H^2 pur; on agite et l'on ajoute ensuite une seule goutte de paraldéhyde; il se produit une teinte jaune avec l'ortho et le métacrésol, et une teinte rouge avec le paracrésol.

MM. Aloy et Rabaut ont montré que la tyrosine donne une coloration rouge lorsqu'on la met successivement en contact avec l'eau chlorée et l'ammoniaque ; cette réaction est également due à la fonction phénolique ou plutôt paracrésylique de la tyrosine.

L'eau chlorée et l'ammoniaque peuvent donc servir, comme les aldéhydes, à différencier les crésols.

Si l'on met dans un tube 1 centigr. d'orthocrésol, puis 2 cc. d'eau chlorée à 5 ou 6 gr. par litre ; si l'on agite et si l'on ajoute 5 ou 6 gouttes d'ammoniaque, on obtient une coloration jaune-brunâtre, qui prend une teinte verdâtre avec l'eau de chlore suffisamment concentrée et vert-bleuté avec l'eau de chlore plus étendue. Avec le métacrésol, il se produit une teinte verte fugace, passant rapidement au jaune. Avec le paracrésol, on

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 224.

observe une coloration jaune foncé, qui passe à l'orangé, puis au rouge.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'essence de résine dans les essences similaires. — M. GRIMALDI (*Chem. Zeit.*, 1907, n° 92). — L'essence de résine sert quelquefois à falsifier l'essence de térébenthine, l'essence de pin, l'essence de camphre ; on peut déceler sa présence grâce à des colorations vertes qui se produisent, sous l'influence de certains réactifs, avec cette essence, et principalement avec la partie qui distille vers 170°.

1° *Réaction avec l'étain et HCl.* — Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'essence de résine avec l'étain et HCl, il se produit une coloration vert-émeraude, qu'on n'observe ni avec l'essence de térébenthine, ni avec l'essence de pin, ni avec l'essence de camphre; ces diverses essences donnent des colorations qui varient du jaune au brun-noir.

Pour faire l'essai, on prend 100 gr. de l'essence à examiner dans un ballon dont le col, long de 10 centim., porte une tubulure latérale reliée à un tube servant de réfrigérant. Le col est fermé par un bouchon dans lequel passe un thermomètre dont le réservoir est placé en face de la tubulure latérale; on chauffe avec précaution, pour déterminer une distillation lente et régulière ; on recueille des fractions de distillatum de 5 en 5°, jusqu'à ce que la température ait atteint 170° ; on essaie alors la réaction avec 3 cc. de chacune des fractions recueillies, en ajoutant avec précaution, sans agiter, 3 cc. d'HCl concentré, puis un morceau d'étain gros comme un grain de riz; on porte les tubes au bain-marie bouillant ; au bout de 5 minutes, on agite les tubes, et on les replace au bain-marie ; l'essence pure de résine donne, dans ces conditions, une couleur vert-émeraude ; les mélanges qui n'en contiennent qu'une partie prennent une coloration plus faible, et la teinte peut même n'apparaître qu'après refroidissement.

Si l'essence à examiner donne des résultats douteux, on en prend 200 ou même 400 cc., qu'on distille; on recueille 30 cc. de distillatum, qu'on soumet à une deuxième distillation fractionnée, et l'on essaie la réaction sur les fractions ainsi recueillies. On peut ainsi retrouver l'essence de résine dans une essence de térébenthine n'en contenant pas plus de 5 p. 100.

2° *Réaction d'Halphen.* — La réaction d'Halphen consiste à prendre une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone et à faire réagir les vapeurs de cette solution sur l'essence de résine à examiner, additionnée d'une solution au cinquième de

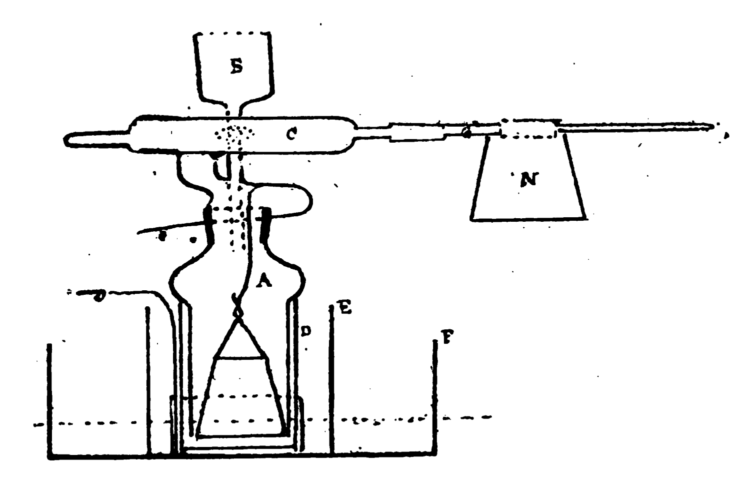
phénol dans le tétrachlorure de carbone. L'essence de résine se colore en jaune-citron, et la couleur passe au jaune-verdâtre, puis au vert-malachite en quelques minutes. Cette réaction est très sensible. L'essence de térébenthine, dans les mêmes conditions, ne donne aucune coloration ; l'essence de pin et l'essence de camphre donnent des colorations variant du rouge au violet.

Pour appliquer la réaction, on commence par procéder à une distillation comme il a été dit plus haut; on prend une seule goutte de distillatum, qu'on additionne de solution de phénol dans le tétrachlorure de carbone, et l'on fait arriver dans le mélange les vapeurs de la solution de brome dans le tétrachlorure de carbone jusqu'à apparition d'une coloration jaune, qui tourne rapidement au vert-malachite.

Lorsque la proportion d'essence de résine est faible, on procède comme pour la réaction avec l'étain et HCl, c'est-à-dire qu'on fait agir les vapeurs de brome sur le produit d'une deuxième distillation; on peut ainsi déceler la présence de l'essence de résine dans les essences de térébenthine ou de pin n'en contenant pas plus de 1 p. 100.

Dosage électrolytique de l'arsenic dans les papiers, tissus, etc. — M. T.-E. THORPE (*Comptes rendus du VIe Congrès int. de chimie*, p. 247). — Cette méthode avait déjà été proposée par M. Thorpe (*Journ. chem. Soc.*, 1903, p. 374) pour le dosage de minimes quantités d'arsenic dans les produits de la brasserie.

L'appareil (fig. ci-dessous) consiste :



1° En un vase de verre A, fermé par un bouchon à l'émeri B et muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium C ;

2° Un vase poreux D ;
3° Un vase en verre E ;
4° Une cuve refroidissante F ;
5° Un tube en verre dur, étiré, G ;
6° Un petit bunsen H.

Le vase A forme, avec le vase poreux D, la cellule intérieure pour la cathode, où l'hydrogène et l'hydrogène arsénié sont produits par le passage du courant.

Le vase A est ouvert au fond et muni du bouchon B à entonnoir, dont la tige pénètre jusqu'au-dessous du col du vase.

Ce bouchon B porte aussi le tube de dégagement de gaz, relié lui-même au tube desséchant C ; un fil de platine passe à travers le bouchon pour établir les connexions avec l'électrode intérieure, qui est constituée par une feuille de platine perforée, ayant la forme conique, et suspendue par un crochet ménagé à l'extrémité du fil, de manière que sa partie inférieure soit à 1 millimètre au-dessus du fond du vase A.

Le crochet doit être suffisamment fermé pour éviter un contact avec l'autre électrode, ce qui pourrait amener une explosion lorsque l'appareil est encore insuffisamment privé d'air.

Par l'usage, la cathode en platine perd son poli, et il est nécessaire de la repolir de temps à autre.

Lorsque tout est ainsi disposé, on immerge la cathode complètement dans l'acide dilué, et l'on fait passer le courant pendant 1/2 heure avant de commencer un dosage.

Le vase poreux D a un diamètre et une profondeur supérieurs de 2 à 3 millimètres à ceux de la partie cylindrique du vase A, qui repose par un petit épaulement sur le vase poreux D.

L'anode consiste en une bande de platine de 2 centimètres de largeur, passant librement autour du vase poreux

Le liquide du vase E est maintenu à une température inférieure à 50° et se trouve lui-même dans une cuve F contenant de l'eau froide.

Le tube desséchant contient, d'abord, un tampon de laine de verre, puis du chlorure de calcium anhydre granulé pur, sur une longueur de 5 centimètres, puis un autre tampon de laine de verre et un rouleau de papier à l'acétate de plomb ayant 1 centimètre de largeur.

Une petite spirale de papier à l'acétate de plomb est aussi placée dans la partie élargie du tube de dégagement.

Le tube de verre étiré dans lequel se déposera l'arsenic est réuni au tube desséchant par un caoutchouc ; il a un diamètre extérieur d'environ 2 millimètres, à une distance de 1 centimètre de la partie renflée.

Un morceau de toile de platine entoure le tube à l'endroit où il doit être chauffé.

L'appareil ainsi monté a une résistance apparente de 1,4 ohm,

la différence de potentiel entre les deux pôles étant de 7 volts, avec un courant de 5 ampères.

Le courant donne environ 40cc. d'hydrogène par minute.

L'appareil peut être disposé pour l'exécution simultanée d'un certain nombre d'essais. La solution sulfurique employée est obtenue en mélangeant 1 volume de SO^4H^2 pur avec 7 volumes d'eau distillée.

On doit l'essayer à blanc pour l'arsenic.

Il est convenable de faire marcher l'appareil d'abord avec SO^4H^2 dilué, de façon à détruire les traces possibles d'acide sulfureux.

Préparation de l'échantillon. — Si le tissu teint est composé de plusieurs couleurs, il sera bon, parfois, de choisir plutôt une partie colorée que l'ensemble de toutes les couleurs.

La portion choisie sera mesurée ou mieux pesée ; 2 gr. seront une quantité suffisante. La partie pesée sera coupée en morceaux, placée dans une capsule de platine, humectée avec un peu d'eau chaude ; puis on ajoutera 20cc d'eau de chaux exempte d'arsenic, et 0gr.5 de magnésie calcinée ; on agite ; on chauffe, en évaporant rapidement ; lorsque tout est carbonisé, on achève la calcination au moufle ; les centres refroidies sont humectées avec de l'eau et 20 cc. de SO^4H^2 dilué ; on chauffe, puis on transvase dans un flacon de 120 cc. ; on ajoute 0 gr.5 de bisulfite de potassium, et l'on fait bouilir pour chasser SO^2 ; on refroidit ; on complète 50cc., et l'on prélève une partie aliquote (en général 5cc.), de manière à obtenir entre 0 mill. 005 et 0 mill. 0125 d'anhydride arsénieux.

Si, au bout de 10 à 15 minutes, un dépôt d'arsenic commence à se produire, on se trouve dans de bonnes conditions, et l'on continue pendant 30 minutes ; dans le cas contraire, on ajoute 20 à 25 cc. de la solution et l'on continue.

Mode opératoire. — Les divers vases sont soigneusement nettoyés. L'appareil est disposé ; le bunsen est placé de manière que la flamme chauffe environ à 2 centimètres avant l'étranglement. Les connexions sont établies, le courant passant du vase E au vase D ; on verse 30cc. de SO^4H^2 dilué dans E et 20cc. dans D au moyen de l'entonnoir à robinet B, dont la tige *doit rester pleine de liquide.*

On fait alors passer le courant pendant 10 minutes, et l'hydrogène peut être allumé à la sortie de l'appareil.

A ce moment, le brûleur est allumé de manière à chauffer la petite toile de platine au rouge pendant toute la durée de l'expérience ; on chauffe le tube pendant 15 minutes, et si, durant ce temps, il ne se produit aucun anneau brun d'arsenic, l'appareil et l'acide peuvent être considérés comme exempts d'arsenic.

La solution de l'échantillon est alors ajoutée en employant 5cc. d'eau pour rincer l'entonnoir, la tige de l'entonnoir restant

toujours pleine, afin d'éviter la rentrée d'air. S'il y a de l'arsenic, un dépôt commence à se former dans la partie étroite au bout de quelques minutes, à environ 1 à 2 centimètres de la partie chauffée. En 30 minutes, la totalité de l'arsenic est ainsi déposée dans le tube, lequel est scellé plein d'hydrogène. On estime la quantité d'arsenic, en comparant à des dépôts-types obtenus dans les mêmes conditions

Préparation des dépôts-types. — Afin d'éviter tout doute sur les dépôts obtenus, on prépare les dépôts-types par l'addition de quantités connues d'arsenic à des spécimens de diverses substances (papier, laine, etc.), exemptes d'arsenic.

De l'acide arsénieux pur, resublimé, est pulvérisé et séché à 100° ; on en pèse 0 gr.1, qu'on dissout dans un vase de 1.000 cc. à l'aide de 1 à 2 cc. d'HCl concentré pur ; on ne chauffe pas ; lorsque la dissolution est achevée, on complète un litre. Chaque cc. contient 0 milligr. 1 d'anhydride arsénieux.

On mesure soigneusement 100 cc. de cette solution, et l'on dilue à un litre. Chaque cc. = 0 milligr. 01 d'anhydride arsénieux.

1 gr. de laine ou de papier exempt d'arsenic est mis dans une capsule de platine ; on chauffe avec un peu d'eau, sans excès ; on ajoute 1 cc. de la dernière solution (= 0,01 As^2O^3) et l'on continue comme il est décrit plus haut. On fait d'autres dépôts avec 0,0025, 0,005, 0,0075, 0.0100 et 0,0125 milligr

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode électrolytique :

	Milligr. d'As^2O^3 pour 1 gr. de produit
Flanelle (laine naturelle)	0,005
Flanelle (laine naturelle)	0,009
Laine blanche de Berlin	0,037
Papier buvard	0,001
Papier à écrire	0,024
Papier écolier	0,028
Papier d'emballage	0,024
Papier (pour sucre)	0,003
Papier (pour beurre, graisse)	0,001
Papier japonais	0,000
Papier de tenture	0,018
Toile de fil	0,000
Soie	0,001

P. T.

Recherche du beurre, du beurre de coco et de l'huile de palme dans le beurre de cacao. — M. STRUBE (*The Analyst*, 1908, p. 188). — L'auteur met à profit la propriété que possède le savon résultant de la saponification du beurre de cacao d'être complètement insoluble dans une solution de sel marin, tandis que les savons de coco, de beurre ordinaire et d'huile de palme sont incomplètement précipités.

Voici comment opère l'auteur : après que la matière grasse du cacao est extraite du chocolat, on en prend 2 gr. 50, qu'on saponifie à chaud à l'aide d'une solution alcoolique de potasse; on évapore l'alcool au bain-marie; on dissout le savon, après dessiccation, dans 55 cc. d'eau chaude ; après refroidissement de la solution, on ajoute 50 cc. de solution saturée de sel marin ; on agite ; au bout d'un quart d'heure, on filtre, et l'on ajoute à 60 cc. du filtratum une nouvelle quantité de 50 cc. de solution de sel marin. Si le beurre de cacao était pur, la liqueur doit rester limpide ou ne se troubler que très faiblement. Si le beurre de cacao contenait du beurre de coco ou de l'huile de palme, il se produit un précipité plus ou moins lourd.

Si, au bout de peu de temps, les solutions restent limpides après une nouvelle filtration et après acidification par HCl, c'est que le beurre de cacao était pur ou qu'il était additionné de beurre ordinaire; il se produit un trouble très net lorsque le beurre de cacao contient du beurre de coco ou de l'huile de palme. Le beurre de coco se révèle par l'odeur caractéristique des acides gras. Quant au beurre, on le reconnaît à l'odeur d'acide butyrique que dégage le filtratum acidifié.

Dosage des comprimés de sublimé. — M. U. SAPORETTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1908, p. 865). — Le principe de la méthode est indiqué par les deux réactions ci-dessous :

$$PO^2H^3 + 2HgCl^2 + H^2O = 2HgCl + PO^3H^3 + 2HCl$$
$$2HgCl + PO^3H^3 + H^2O = 2Hg + PO^4H^3 + 2HCl.$$

On dissout dans l'eau cinq pastilles de sublimé ; on décolore la solution avec le chlore ou HCl ; on porte à l'ébullition, en ajoutant peu à peu de 7 à 10 gr. d'hypophosphite de soude. Le mercure métallique est lavé et peut être pesé. Un tube gradué spécial (hydrargyromètre) permet de mesurer le volume du mercure et, par un petit calcul, de trouver le poids du sublimé correspondant. A. D.

Réactif des huiles minérales. — M. SCHULZ-ROBIN (*Pharmaceutical Journal*, 1908, 1, p. 572). — Une solution d'acide picrique dans le benzol donne une coloration rouge avec les

huiles minérales. Le pétrole raffiné prend une coloration rouge-cerise, tandis que la vaseline et l'huile de vaseline se colorent en rouge-sang plus ou moins foncé. Les huiles végétales et animales ne se colorent pas. L'huile de résine se colore, tandis qu'elle ne donne rien avec l'acide picrique pur.

A. D.

Acidité du miel. — M. UTZ (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 190). — L'examen de 175 échantillons de miel, dont 142 de provenance allemande, 28 d'autres pays et 5 falsifiés, a montré que le dosage de l'acidité libre n'a pas une grande valeur pour déterminer la pureté du produit. La limite de 0,23 p. 100 en acide formique, fixée par la Pharmacopée germanique, est trop restreinte. On a trouvé, en effet :

Une acidité inférieure à 0,1 pour 37 échantillons.
Une acidité variant de 0,1 à 0,2 pour 114 échantillons.
— de 0,2 à 0,3 pour 23 échantillons.

De ces derniers, 9 présentaient une acidité supérieure à 0,23 et 1 une acidité dépassant 0,3.

Le miel dont l'acidité est élevée a une odeur et une saveur normales. La chaleur diminue l'acidité du miel.

A. D.

Dosage des alcaloïdes dans la teinture d'aconit. — M. P. DE MYTTENAERE (*Annales de pharmacie de Louvain* d'avril 1908). — L'auteur a obtenu de bons résultats en suivant le procédé indiqué par la Pharmacopée hollandaise, qu'il a légèrement modifié pour en rendre l'application plus facile ; il prend 100gr. de teinture, qu'il évapore au bain-marie jusqu'à réduction à 15cc. ; il ajoute 6 gouttes de SO^4H^2 à 10 p. 100, et il rince la capsule avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir 20cc. ; il filtre ; il prend 10cc. du filtratum, qu'il agite pendant une minute avec 30cc. d'éther et 4cc. d'ammoniaque ; il ajoute 3gr. de gomme adragante pulvérisée, et il agite de nouveau ; il distille 20cc. représentant 33gr.3 de teinture ; il dissout le résidu dans quelques gouttes d'alcool ; il ajoute 10cc. d'HCl N/100, et il titre l'excès de cet acide par la soude N/100 après addition de 2 gouttes d'hématoxyline. Chaque cc. d'acide combiné représente 0gr.00645 d'alcaloïde.

Le virement de teinte de l'hématoxyline n'étant pas facile à saisir, l'auteur préfère employer l'iodéosine, qui donne une teinte rose très visible.

Etude chimique du gingembre. — MM. H. KROEMER et H. E. SINDALL (*American Journal of pharmacy*, 1908, p. 303).

— L'analyse d'un grand nombre d'échantillons authentiques a donné :

	1	2	3	4	5	6
Cendres totales.	5.74	7.47	5.64	6.43	3.88	6.16
— insolubles dans HCl à 10 p. 100	1.15	2.02	0.55	0.85	0.45	0.69
Extrait à l'eau froide . . .	12.62	14.20	13.08	14.30	15.54	14.40
— éthéré volatil . . .	7.17	3.06	4.62	7.03	3.23	7.39
— — non volatil. .	8.49	6.50	6.42	6.68	7.30	7.01
— alcoolique	7.20	6.40	7.76	8.04	5.80	10.48
Cellulose	2.62	5.46	1.64	3.06	1.44	1.60
Amidon	55.07	47.89	48.77	52.00	58.97	55.97
Chaux	0.12	0.13	0.33	0.58	0.17	1.68

1. Gingembre d'Afrique; 2. G. de Calcutta; 3. G. de Calicut; 4. G. de Cochin; 5. G. de la Jamaïque; 6 G. du Japon.

Le mémoire des auteurs donne d'autres résultats d'examen microscopique et chimique et se termine par les conclusions suivantes :

La poudre de gingembre doit avoir une odeur aromatique et une saveur piquante caractéristiques.

Traité par SO^4H^2, le gingembre prend une coloration brun-rougeâtre, qui devient rapidement brun foncé et finalement brun-pourpre.

Avec la phloroglucine et HCl, on ne doit pas obtenir de couleur rouge-cerise.

Ce sont les chiffres de cellulose et de cendres qui sont les plus importants, surtout le taux de cellulose, lorsque la phloroglucine a indiqué l'addition de tissu ligneux.

L'extrait éthéré volatil ne doit pas être inférieur à 3 p. 100.

A. D.

Dosage de la caséine du lait.— M. E. B. HART (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 190). — Le lait est mélangé avec du chloroforme pour dissoudre la matière grasse; on ajoute de l'acide acétique dilué, qui coagule la caséine; le mélange est alors centrifugé, et le pourcentage de caséine est déduit du volume occupé dans le tube par cette dernière.

A. D.

Huiles de pin. — M. C.-T. BENNETT (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 483). — Outre l'essence de térébenthine provenant de la distillation des térébenthines et du bois de divers *Pinus* (*P. Australis*, *P. maritima*, *P. sylvestris*), on trouve dans le commerce des huiles de pin obtenues par distillation des aiguilles et des cônes.

On emploie pour cet usage le *P. pumilio* en Hongrie et dans le Tyrol autrichien, et le *P. Siberica* (*Abies Siberica*) dans le nord de la Russie et dans l'Oural.

Le *P. sylvestris* et l'*Abies pectinata* servent aussi pour obtenir ce produit ; il en est de même des *P. excelsa*, *P. larix*, *P. maritima*, *P. strobus*, *P. canadensis*, *P. mariana* et *P. rubens*.

Voici les caractères distinctifs des diverses huiles :

Essences	Densité.	Pouvoir rotatoire.	Indice de réfraction.	Distillant de 155° à 165°	Ether.
D'Amérique...	de 0,865 à 0,868	de + 1° à + 6°	1,4765	80 à 85 0/0	
De France.....	de 0,870 à 0,874	de — 31° à — 35°	1,4805	75 à 90 —	
De Russie.....	de 0,855 à 0,874	de + 5° à + 16°	1,4790	30 à 70 —	
Huiles de pin.					
P. pumilio...	de 0,863 à 0,875	de — 6° à — 14°	1,4805	0 à 12 0/0	5 à 7 0/0
P. siberica....	de 0,901 à 0.920	de — 32° à — 42°	1,4735	5 à 10 —	30 à 40 —
P. sylvestris..	de 0,868 à 0,925	de + 5° à + 7°	1,4735	40 à 65 —	3 à 11 —

A. D.

Réactions de la résine élémi. — STOEPEL (*Apotheker Zeitung*, 1908, p. 440). — On ne connaît pas encore les plantes qui produisent la résine élémi ; ce qu'on sait, c'est qu'elle est quelquefois falsifiée avec des térébenthines de conifères. Pour identifier la résine élémi, on la fait fondre ; on obtient un liquide vert jaunâtre, qui devient rouge au contact de SO^4H^2 dilué au quart.

Pour reconnaître la présence de la térébenthine, on dissout la résine dans 10 fois son poids d'alcool absolu ; la solution de résine élémi pure est neutre au tournesol ; si elle contient de la térébenthine, la réaction est acide.

Si l'on ajoute de l'eau à une solution alcoolique de résine élémi pure, le mélange devient laiteux, tandis que, en présence de la térébenthine, il se forme des flocons résineux de couleur jaune-brun.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par POST et NEUMANN, traduction de A. Gautier. — Tome Ier, deuxième fascicule (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 10 fr. — Nous avons déjà signalé à nos lecteurs la publication des deux fascicules de cet important ouvrage. Le fascicule actuel contient les matières suivantes : gaz d'éclairage, par le Dr J. Becker ; carbure de calcium et acétylène, par J.-H. Vogel ; pétrole, huiles de graissage, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, ozokérite, asphalte, par Engler et Ubbelohde ; graisses et huiles grasses, glycérine, bougies, savons, par Fahrion.

On retrouve dans ce fascicule les qualités des précédents ; il est de la plus grande utilité pour les analystes, en raison de son excellente documentation.

Toute la chimie minérale par l'électricité. — *Rien d'impossible par l'électricité*, par J. Séverin. *Fabrication de tous les produits à la portée de tous, par des moyens électriques et nouveaux et leur extraction de toutes les mines et de toutes les sources, dont l'analyse et le traitement électro-chimiques sont donnés pour chacune. Le dernier mot des piles, des accumulateurs, du nickelage, du cuivrage, de l'argenture, de la dorure, du platinage, etc. La plupart des procédés encore inconnus, inventés et contrôlés à l'absolu par l'auteur.* — 1 vol. de 800 pages, avec 66 fig. (Dunod et Pinat, éditeurs, Paris). Prix : broché 25 fr., cartonné 26 fr. 50. — Comme l'indique le sous-titre reproduit plus haut, ce livre donne la fabrication électro-chimique de tous les produits de la chimie minérale, en partant des produits naturels et en n'employant que l'électricité et les forces de la nature.

Cette partie est intéressante. Elle apporte un grand nombre de préparations qui manquaient, mais nous nous attacherons surtout au chapitre final : *celui des analyses électrolytiques.*

L'auteur choisit l'acide chlorhydrique comme dissolvant : 1° parce que tous les chlorures sont solubles, sauf celui d'argent, et c'est un moyen de le séparer ; 2° il se détruit et n'amène pas de cause d'acidité, ni de dépôts de peroxydes ; 3° il permet de déposer presque tous les métaux à leur rang d'affinité, l'un après l'autre : les différences de calories des chlorures sont suffisantes pour cela. Il indique, à chaque métal, la densité de courant la plus convenable.

Pour ceux qui se déposent en liqueur acide et sont inférieurs aux calories de dissociation des éléments de l'eau, la différence de voltage et conséquemment de courant, en passant d'un métal à l'autre, est suffisante pour faire jouer une balance RHÉOBAR, retenue par un électro-aimant, et qui interrompt le courant, aussitôt le métal d'affinité inférieure déposé en entier.

Des méthodes supplémentaires, par des moyens mixtes, sont fournies pour tous ceux qui donnent lieu à des anomalies : chlorure d'argent, redissous dans le cyanure, platine se trouvant avec le cuivre en mélange, arsenic et antimoine donnant lieu à des impuretés dans le dépôt ; tous deux, comme l'étain, exposés à se perdre par volatilisation ; le mauvais travail des sesquioxydes, et le moyen de les enlever, ou de les traiter en bains spéciaux ; la carbonatation de la baryte et de la strontiane, pour les rendre insolubles.

Tout le reste, depuis le premier métal de dépôt : l'*or*, jusqu'aux *alcalis*, se fixe sur la cathode dans des conditions absolument normales, aux courants indiqués.

Deux moyens sont donnés pour enlever l'acide phosphorique, qui produit des précipités dans les bains neutres.

Tout est facile en analyse qualitative par ce moyen ; tout devient possible en analyse quantitative avec les précautions indiquées. Le chlore qui se dégage empêche le dépôt des métalloïdes. Des méthodes sont données pour un certain nombre de ces derniers : chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure, et un contrôle électrolytique pour les analyses d'acide phosphorique.

Quant à l'acide chlorhydrique, l'auteur l'emploie sous forme d'eau régale, ou, pour conserver les produits volatils, de mélange d'acide

chlorhydrique et d'acide chlorique, mélange qui dissout instantanèment à froid tous les minerais porphyrisés, sauf la gangue, qu'on reprend par une autre méthode. Il prépare l'acide chlorique électrolytiquement.

Il y a là tout un ensemble de données intéressantes et nouvelles, et il nous a paru utile de les signaler aux analystes.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire ministérielle relative à l'application de la loi sur les fraudes en ce qui concerne la tromperie sur la quantité. — Par son article 1er, la loi du 1er août 1905 punit quiconque aura trompé ou tenté de tromper l'acheteur sur la quantité des choses livrées et prévoit, par son article 2, une aggravation de peine lorsque le délit (ou la tentative de délit) aura été commis à l'aide d'indications frauduleuses tendant à faire croire à un pesage antérieur et exact.

1. Je suis informé que diverses denrées, vendues dans des sacs, caisses, boîtes, paquets préparés en vue de la vente, portent parfois une indication de poids, sans qu'il soit précisé s'il s'agit du poids brut ou du poids net.

J'estime qu'il y a là une tentative de tromperie sur la quantité, attendu que l'acheteur est en droit de considérer que le poids indiqué est celui de la marchandise offerte, c'est-à-dire le poids net. Je vous invite donc à relever soigneusement les infractions de cette nature que vous serez amené à constater au cours de vos visites dans les établissements de vente au détail des produits alimentaires et à joindre au besoin au procès-verbal de constatation toutes pièces utiles, sans qu'un prélèvement dans la forme habituelle (4 échantillons) soit évidemment nécessaire.

2. On pourrait encore considérer comme une tentative de tromperie sur la quantité le fait d'indiquer sur les sacs, caisses, boites, paquets dont il s'agit le poids brut seulement, car la tare, c'est-à-dire le poids du contenant, peut être beaucoup plus élevé que ne le suppose l'acheteur. J'estime cependant qu'on ne saurait voir dans cette insuffisance d'indications une intention frauduleuse, à moins que l'emballage n'ait un poids tout à fait anormal (si l'on en juge d'après les usages du commerce), c'est-à-dire intentionnellement exagéré.

Hormis ce cas exceptionnel, il n'y a donc pas d'infraction à relever lorsque les emballages préparés portent l'indication du poids brut et lorsque aucun règlement spécial n'exige que la tare d'usage soit également indiquée. Actuellement une telle prescription n'existe que pour les graisses et les huiles comestibles, dont les emballages et récipients doivent porter l'indication du poids net, ou celle du poids brut et de la tare d'usage (décret du 11 mars 1908, art. 7).

3. Lorsque les denrées qui se vendent au poids ne sont pas mises en vente en emballages, sacs, caisses, boîtes préparées, le vendeur est nécessairement tenu d'en peser exactement la quantité demandée au moment de la vente.

Le fait d'opérer cette pesée sans avoir taré préalablement le sac, la feuille de papier ou le récipient dans lequel la marchandise est placée sur la balance en vue du pesage, soit au moyen des poids correspondants, soit au moyen d'un sac, d'une feuille de papier ou d'un récipient semblables placés sur l'autre plateau de la balance, peut aboutir à une tromperie sur la quantité de la chose vendue ; il n'en est pas ainsi, toutefois, si le vendeur ajoute à sa marchandise le supplément nécessaire pour compenser le fait de ne pas avoir procédé à la tare ; il y a lieu également de tenir compte du consentement de l'acheteur et des usages locaux.

Lorsque, en tenant compte des observations qui précèdent, il vous apparaîtra que le délit de tromperie sur la quantité est certain, vous emploierez pour le constater les moyens qui vous paraîtront le mieux convenir aux circonstances.

4. Certaines denrées, telles que le beurre, sont parfois offertes à l'acheteur en pains dont la forme, conformément aux usages locaux, est indicative d'un poids déterminé. Aucune mention de quantité ne figure alors sur ces pains, qui sont délivrés pour 500, 250 ou 125 gr., sans être pesés à nouveau devant l'acheteur.

Il y a lieu de relever une infraction à la loi lorsqu'un écart systématique et non accidentel est constaté entre le poids que devraient peser les pains d'après leur forme et leur poids réel, c'est-à-dire lorsque, à plusieurs reprises et sur un assez grand nombre d'entre eux, on aura pu constater que les pains dont il s'agit n'ont pas le poids qu'ils devraient avoir d'après les usages locaux.

5. Il n'en est plus de même en ce qui concerne le pain proprement dit. Des expériences nombreuses ont démontré l'impossibilité pour les boulangers de fabriquer des pains d'un poids déterminé.

Je vous invite, en conséquence, à ne pas considérer comme une tentative de tromperie le fait de mettre en vente des pains qui n'auraient pas le poids qui parait résulter de leur forme ou de leur dénomination (par exemple, le pain dit de 4 livres ne pèse pas nécessairement 2 kilogrammes).

Il s'ensuit que le pain doit être pesé au moment de la vente, car l'acheteur peut cependant croire que, en raison de sa forme et de sa dénomination, le pain qui lui est livré pèse un poids déterminé, alors qu'il n'en est rien.

En ce qui concerne spécialement les pains livrés à domicile, le pesage devrait être fait avant la livraison ou au moment de la livraison ; mais, en l'absence d'un règlement sur la matière, j'estime qu'il y a lieu de tenir compte en faveur de la boulangerie soit des usages locaux, soit des arrêtés municipaux qui dispensent du pesage les pains portés à domicile.

Quant aux pains de luxe et de fantaisie, il est généralement admis qu'ils peuvent être vendus à la pièce, c'est-à-dire sans aucune garantie de poids, l'acheteur ayant évidemment le droit de faire avec son fournisseur une convention contraire. Là encore, il y a lieu de tenir compte des usages locaux ou des arrêtés municipaux, qui, en l'absence d'un règlement général, doivent être observés en cette matière.

6. D'autre part, la forme de certains récipients est indicatrice de leur volume. Il en est ainsi pour les bouteilles ayant la forme dite « litre ».

Lorsque les boissons lui sont livrées dans de telles bouteilles, l'acheteur est en droit de croire que la quantité de marchandise livrée est effectivement d'un litre.

Le fait que les « litres » détenus dans un établissement de vente ont, en général, une contenance inférieure à 98 centilitres, mesurée au ras du goulot, me paraît devoir être relevé comme une infraction à la loi, mais il demeure entendu que la constatation ne doit pas porter sur une bouteille seulement : le fait doit être constaté sur un nombre de bouteilles assez grand pour que le vendeur ne puisse prétendre qu'il s'agit d'un fait accidentel.

Quant aux bouteilles proprement dites, le tableau annexé à la loi du 13 juin 1866 sur les usages commerciaux contient les indications suivantes :

La bouteille dite de Bordeaux doit avoir une contenance de 75 centilitres au minimum ; les bouteilles dites bourguignonnes, mâconnaises ou dites de Champagne doivent avoir une contenance minima de 80 centilitres.

Paris, le 5 septembre 1908.

Le ministre de l'Agriculture,
J. RUAU.

Arrêté ministériel agréant le laboratoire de la station agronomique et œnologique de Loir-et-Cher comme laboratoire officiel pour les analyses de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 21 septembre 1908, le laboratoire de la station agronomique et œnologique de Loir-et-Cher est admis à procéder aux analyses de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend le département de Loir-et-Cher.

Les dispositions contenues dans l'arrêté du 18 février 1907 relativement au ressort du laboratoire départemental d'analyses agricoles d'Indre-et-Loire, à Tours, sont rapportées en ce qu'elles ont de contraire à celles du présent arrêté.

Congrès international de l'alimentation. — Gand, 7-8-9 novembre 1908. — Ce Congrès a pour but de réunir et de grouper tous ceux qui, par étude ou profession, s'occupent d'une manière spéciale des denrées alimentaires (physiologistes, chimistes, hygiénistes, juristes, producteurs et commerçants), afin de leur permettre d'examiner et de discuter ensemble les mesures à prendre en vue de la propriété du commerce et de la sauvegarde de l'hygiène et de la santé publiques.

La cotisation est fixée à cinq francs.

Les travaux du Congrès seront répartis en 11 sections, savoir :

1° Eau potable. Eaux naturelles et artificielles. Limonades.

2° Lait et produits de la laiterie. Graisses et huiles alimentaires.

3° Farines et dérivés. Produits de la boulangerie, de la pâtisserie, de la confiserie et de la chocolaterie.

4° Viande. Volaille. Poissons. Œufs. Légumes. Fruits. Conserves.
5° Vins. Spiritueux. Alcools.
6° Bière. Malt. Houblon. Levure.
7° Sucre et denrées coloniales.
8° Hygiène et alimentation générale.
9° Falsifications et méthodes d'analyse.
10° Législation. Répression des fraudes. Enseignement.
11° Commerce et industrie. Transports et douanes. Production et statistique. Appareils et procédés.

Les communications et souscriptions doivent être adressées au Secrétariat général, rue Porte-aux-Vaches, 25, Gand.

ERRATUM

Dans l'article de M. Dupont, intitulé : *L'acide citrique naturel dans les vins,* qui a paru dans le numéro de septembre, à la page 339, la phrase qui termine le paragraphe débutant à la 29e ligne et qui est ainsi conçue : « et le trouble est plus persistant que précédemment », doit être complétée par l'addition de ce membre de phrase : « *mais seulement à partir d'une dose supérieure à 0 gr.10* ».

A la même page, 38e ligne, au lieu de : « sous peine de conclure à tort soit à la présence de doses d'acide citrique exagérées... », lire : « *sous peine de conclure soit à la présence, soit à des doses d'acide citrique exagérées...* ».

Page 340, 7e ligne, après la phrase : « Les vins provenant de ces mêmes cépages ont été sulfités », ajouter les mots : « *à la cuve* ».

Même page, 8e ligne, au lieu de : « mes essais ont porté, pour l'année 1907... », lire : « mes essais ont porté, *en outre*, pour l'année 1907... ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Etude théorique sur l'acidité du vin,

Par MM. Paul Dutoit et Marcel Duboux.

La détermination de l'acidité totale d'un vin s'effectue le plus couramment en ajoutant au vin une quantité d'alcali suffisante pour produire le virage d'un indicateur. L'opération a l'avantage d'être rapide, mais elle présente de sérieux inconvénients, qui ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes.

Les résultats sont, en effet, influencés par la nature de l'indicateur, à tel point que beaucoup de colorants employés journellement en acidimétrie (méthylorange, nitrophénol, etc.) sont inutilisables lorsqu'il s'agit du vin, non-seulement parce que le changement de couleur est difficile à saisir, mais aussi parce que la quantité d'alcali nécessaire pour produire le virage est elle-même très différenle d'un indicateur à l'autre. Le tournesol et la phénolphtaléine, qui se comportent en général de la même manière, conduisent, eux aussi, à des résultats légèrement différents lorsqu'on les utilise pour titrer les acides du vin.

Enfin, on sait que les changements de teinte au point de neutralisation ne sont pas aussi brusques lorsqu'il s'agit du vin que lorsqu'il s'agit d'autres liquides, même très faiblement acides. Enfin, les résultats diffèrent suivant que le virage est déterminé à la touche ou par transparence.

La théorie électrolytique des indicateurs, qui a été esquissée il y a 20 ans par Nernst, et que des recherches récentes (1) ont définitivement consacrées, ne permet pas, à elle seule, d'expliquer les anomalies qu'on observe dans le titrage de l'acidité des vins.

On sait que, d'après les théories actuelles, chaque indicateur vire à une certaine concentration d'ions H, qui est approximativement de :

10^{-4} pour le méthylorange ;

10^{-7} pour le tournesol ;

10^{-9} pour la phénolphtaléine.

(1) E. Salm, *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1906, p. 471 ; Mc Coy, *Amer. chem. Journ.*, 1904, p. 503 ; Salevsky, *Zeitschr. f. Electrochem.*, 1904, p. 205 ; Fels, *Zeitschr. f. Electrochem.*, 1904, p. 208.

Si deux indicateurs comme la phénolphtaléine et le méthylorange, dont le premier vire pour une concentration d'ions H 100.000 fois plus faible que celle qui fait virer le second, conduisent aux mêmes résultats dans le titrage d'acides forts par une base forte, c'est qu'il suffit d'un excès infiniment faible de base $\left(\frac{1}{100.000}\right.$ moléc.-gr. par litre$\left.\right)$ pour que la concentration des ions passe de 10^{-4} à 10^{-9}. Cette quantité supplémentaire de base, qu'il faut ajouter pour faire virer la phénolphtaléine, rentre dans les limites des erreurs d'expérience.

Lorsqu'il s'agit du titrage d'un acide ou d'une base très faible, les conditions sont différentes, car le sel qui se forme par la neutralisation est hydrolysé, c'est-à-dire partiellement dissocié en acide et en base libres.

Considérons la neutralisation d'un acide très faible, l'acide cyanhydrique N/10 par exemple, par une base plus forte, la soude. Lorsque la quantité d'alcali ajouté correspondra à la quantité théorique nécessaire pour former le cyanure de sodium, la concentration des ions H de cette solution sera de $0{,}87{,}10^{-11}$. En effet, le cyanure de sodium est dissocié hydrolytiquement de 1,12 p. 100; sa solution N/10 contient $\frac{1}{875}$ moléc.-gr. de soude libre, c'est-à-dire $1{,}12{,}10^{-3}$ ions gr. OH, ce qui correspond bien à $0{,}87{,}10^{-11}$ ions gr. H.

Pour qu'un indicateur permette de titrer exactement l'acide cyanhydrique, il devrait virer à cette concentration d'ions H de $0{,}87{,}10^{-11}$. Or, les indicateurs usuels virent à des concentrations beaucoup plus fortes (10^{-4} à 10^{-9}), et aucun ne fournit des résultats exacts. Le calcul permet de prévoir que, dans les conditions supposées, le méthylorange ne virera pas du tout, car la solution de HCy N/10 possède déjà une concentration d'ions H inférieure à 10^{-4}; le tournesol virerait après addition de 0 cc. 3 de soude, et la phénolphtaléine après addition de 5 cc. Le calcul montre également que les virages seront peu nets, car la concentration des ions OH ne croît pas proportionnellement à la quantité de soude ajoutée; une partie sert à faire rétrocéder l'équilibre de dissociation hydrolytique : $\frac{\text{acide} \times \text{base}}{\text{sel}} = \text{const.}$

Nous nous sommes étendus un peu longuement sur cet exemple, d'ailleurs bien connu, pour montrer plus clairement l'importance qu'il peut y avoir, dans certaines opérations acidimétriques, à choisir un indicateur approprié.

En ce qui concerne le vin, le calcul ne permet pas d'établir

avec précision l'indicateur qui convient le mieux, car le liquide renferme plusieurs acides qui se neutralisent successivement, des sels de ces acides, des bases organiques déplacées par la soude, etc.

Faut-il en conclure que les chimistes qui détermiment l'acidité du vin par titrage avec des indicateurs n'obtiennent aucun renseignement sur la valeur réelle de cette acidité ; qu'ils fixent seulement une constante sans signification chimique précise, à savoir la quantité d'alcali nécessaire pour amener la concentration des ions H à la valeur de virage de l'indicateur?

Nous avons établi par voie indirecte que, pour 50 cc. d'un même vin, le tournesol, par exemple, vire après addition de 5 cc.3 de soude et la phénolphtaléine après addition de 5 cc. 8. Cette différence permet de supposer que nous sommes en présence d'une hydrolyse et que l'acidité du vin est constituée en partie par des acides très faibles. Mais cette hypothèse ne peut guère être admise, car les acides les plus faibles qui existent dans le vin peuvent être titrés indifféremment par le tournesol ou la phénolphtaléine.

Nous nous proposons de montrer que la cause de ces anomalies est à rechercher dans une absorption de l'alcali par les substances en solution colloïdale dans le vin. Pour l'établir, nous avons utilisé deux méthodes : l'une, le titrage avec les résistances électriques comme indicateur, permet d'obtenir exactement la concentration en acides d'une solution, quelle que soit la force de l'acide ; l'autre, la catalyse par les ions H et le titrage avec l'électromètre comme indicateur, renseigne sur la variation de concentration des ions H pendant la neutralisation.

Il va sans dire que ces différentes recherches ont été effectuées sur le même vin (Lavaux blanc, 1905).

Détermination de l'acidité totale du vin par la méthode des conductibilités. — La méthode consiste à ajouter l'alcali par petites portions et à déterminer la conductibilité après chaque addition. En portant les valeurs en graphique (la conductibilité en ordonnées, les cc. d'alcali en abcisses), on obtient une courbe qui offre la particularité de présenter un point d'inflexion, lorsque la concentration moléculaire de l'alcali ajouté est égale à la concentration moléculaire de l'acide existant primitivement dans la solution. La méthode a été décrite par MM. D. Berthelot (1) et Miolati (2) ; elle permet de tirer avec précision les acides ou les

(1) *Ann. de chimie et de physique.* 1891, 24, VIe série.
(2) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 22, 45.

bases même excessivement faibles, comme l'acide borique, le phénol, la pyridine, l'aniline, etc., pour le titrage desquels les indicateurs ne conduisent à aucun résultat.

Une étude complète de la méthode nous a permis de confirmer les conclusions des auteurs susmentionnés et de les développer. La courbe de neutralisation ne donne pas seulement la concentration moléculaire d'une solution en acides ou en bases ; elle fournit aussi des renseignements sur la pureté de ces corps, sur leur dissociation électrolytique et, lorsqu'il s'agit de mélanges d'acides, sur la proportion et la force des composants du mélange. Nos recherches sur ce point seront exposées ailleurs (1) ; il suffit d'insister sur ce fait que tous les acides se laissent titrer par la méthode des conductibilités.

Courbe de neutralisation du vin par la potasse ou la soude. — Le vin a été additionné de potasse (ou de soude) normale ; la courbe de neutralisation est représentée par la figure 1.

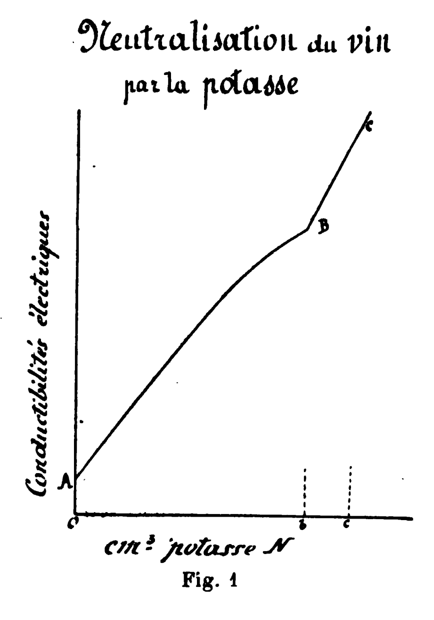


Fig. 1

Le point d'inflexion B, très net, se produit après addition de 6cc.4 d'alcali pour 50cc. de vin. Pour le même vin, le virage du tournesol (essais à la touche) se produit après l'addition de 5cc.1 d'alcali. Il y a donc un écart de 25 p. 100.

(1) Un travail récent de MM. Thiel et Roemer (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, 1908), paru après l'achèvement de ces recherches, les confirme en ce qui concerne la neutralisation des acides bibasiques.

Il semble, à première vue, que l'interprétation la plus logique soit celle déjà indiquée au début de ce travail. Le vin contiendrait des acides très faibles, dont les sels de potasse (ou de soude) seraient partiellement hydrolysés. On sait que le titrage avec le tournesol conduirait, dans ce cas, à des résultats trop faibles, tandis que le titrage par les conductibilités fournirait des résultats exacts.

Deux observations s'opposaient à ce que nous admissions d'emblée cette interprétation :

1° Les courbes de neutralisation du même vin par des solutions différemment concentrées de potasse ne sont pas absolument comparables, et deux opérations successives, faites avec le même alcali, ne concordent pas toujours :

Normalité de l'alcali	Acidité du vin en gr. d'acide tartrique (conductibilités)
7,36 N	9,8
N	10,2
N	10,0
N	9,7
N/4	9,6
N/10	9,7

De pareilles différences n'avaient jamais été constatées dans le titrage de solutions acides ; elles ne sont pas dues à des erreurs d'expériences ;

2° La conductibilité dans le voisinage du point B diminue avec le temps ; un précipité floconneux qui se forme lentement en est la cause.

Courbe de neutralisation du vin par la baryte. — La courbe de neutralisation par la baryte N/4 est représentée dans la fig 2 ; son allure est caractéristique et se retrouve pour tous les vins. Le premier point d'inflexion B est dû à la précipitation des sulfates, nous en ferons tout d'abord abstraction Le dernier point d'inflexion D est celui qui devrait théoriquement correspondre à la fin de la neutralisation. L'abcisse de ce point est 27cc.3 de baryte N/4, c'est-à-dire 6cc.82 d'alcali normal. Nous avons vu que la courbe de neutralisation du même vin par la soude présente le point d'inflexion après addition de 6cc.4 d'alcali normal. Il n'y a pas de concordance entre ces deux valeurs. La nature de l'alcali a donc une importance assez considérable, ce qui n'est pas le cas lorsqu'il s'agit de titrer un acide pur.

D'autre part, le précipité floconneux qui, lors de la neutralisa-

tion par la potasse, se forme lentement, est instantané avec la baryte. Il apparaît lorsque la quantité de baryte ajoutée a atteint

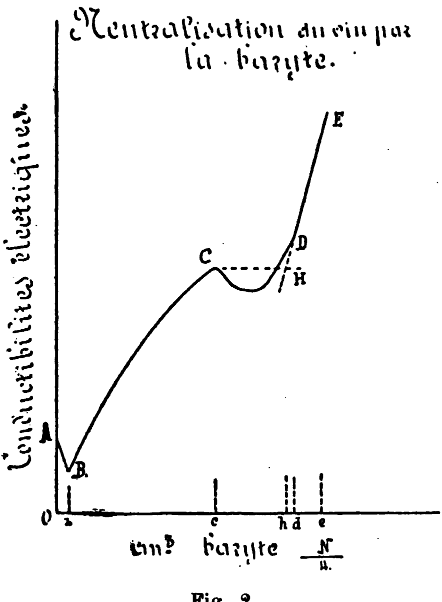


Fig. 2

0 cc.3 et cesse de se produire avant que le point D soit atteint. C'est à sa présence qu'est due la diminution de conductibilité qui donne une allure si particulière aux courbes de neutralisation du vin.

Nature du précipité que forme la baryte. — Après qu'on a filtré les sulfates qui cessent de précipiter au point B (fig. 2), le vin reste limpide jusqu'à ce que la quantité de baryte atteigne 0 cc. 3. Le trouble qui se forme déjà avant le point C se redissout par agitation et ne devient persistant qu'en ce point là.

Le nouveau précipité, filtré, se présente sous l'aspect d'une masse gélatineuse fortement colorée en jaune. Ses caractères analytiques sont les suivants :

1° Il n'a pas de solubilité ni de composition définies. Lavé à l'eau distillée, il cède indéfiniment des matières organiques et de la baryte, en même temps que sa composition change. Une analyse, effectuée après quelques lavages, indiquait environ 48 p. 100 de baryum ;

2° Il contient la totalité du tannin et des matières colorantes ;

3° Il contient des substances organiques autres que le tannin et la matière colorante, car la quantité totale de ces deux corps exis-

tant dans le vin est inférieure à la quantité des matières organiques du précipité.

Ces caractères sont ceux d'un gel ou coagulum. Le deuxième précipité que forme la baryte serait dû à la floculation des substances en solution colloïdale dans le vin (tannin, glucosides, matières colorantes, et, en général, corps à gros poids moléculaire). Pour abréger, nous appellerons par la suite *matières tannantes* l'ensemble des substances en solution colloïdale. Le rôle très important qu'elles jouent dans l'acidité des vins sera mis en évidence dans le chapitre intitulé : *Discussion des résultats*.

Détermination de l'acidité totale du vin par la méthode des différences de potentiel. — On sait que le saut de potentiel E entre une électrode de platine platiné (ou de palladium), saturée d'hydrogène, et une solution acide dépend de la concentration C de l'hydrogène dans le platine et de la concentration C_H des ions hydrogènes dans la solution.

La formule bien connue de Nernst

$$E = 0{,}0581 g \frac{C}{C_H} \text{ volt}$$

en est l'expression.

Lorsqu'on ajoute progressivement de l'alcali à la solution

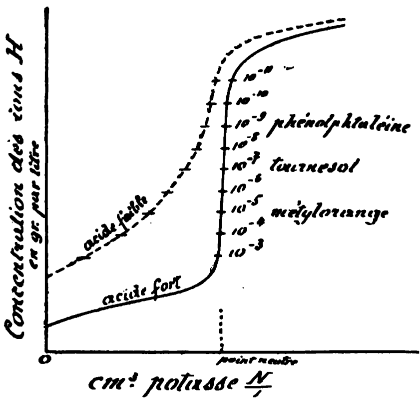


Fig. 3

acide, on suit la variation de concentration des ions H pendant la neutralisation en déterminant E après chaque addition. Il est seulement nécessaire de maintenir C constant pendant

la durée de l'expérience et de connaître la valeur initiale de C_H (1).

La variation de concentration des ions H pendant la neutralisation d'un acide fort (l'acide chlorhydrique), par une base forte (la soude) est représentée dans la figure 3 par la courbe en trait plein. La courbe pointillée représente la neutralisation d'un acide très faible. On voit de suite que, dans le premier cas, la concentration varie très rapidement dans le voisinage du point neutre, et qu'il n'en est pas de même dans le second cas. La théorie permettait de le prévoir. Bœttger a, du reste, montré que les courbes calculées sont très voisines des courbes d'expériences (2).

Le vin se comporte, au point de vue de la variation de concentration des ions H pendant la neutralisation, comme s'il contenait des acides excessivement faibles. La courbe qui représente ces variations (fig. 4) a les caractères de celle d'un acide de l'ordre de grandeur du phénol ou de l'acide borique.

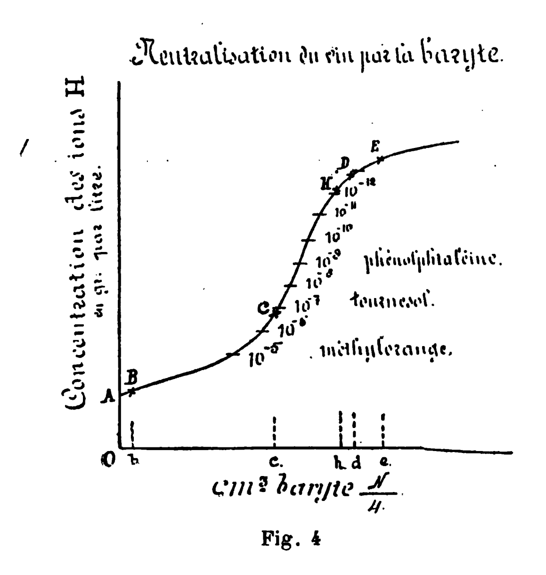


Fig. 4

Nous retrouvons donc, par cette méthode, les anomalies qu'on observe en titrant le vin soit avec les indicateurs, soit avec les conductibilités.

(1) Celle-ci est déterminée par une catalyse. La nouvelle méthode de Bredig, basée sur la vitesse de décomposition de l'éther diazoacétique, est de beaucoup la plus sensible.

(2) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 1897, p. 253.

Discussion des résultats. — Pour faciliter les comparaisons, nous avons indiqué sur le graphique 4 les positions des points d'inflexion du graphique 2. On voit de suite que le point C correspond assez exactement à la concentration d'ions H 10^{-7}, caractéristique des solutions neutres. Le point C, d'autre part, est celui auquel les substances en fausse solution commencent à floculer. Ces deux observations fournissent la solution du problème, si l'on admet les postulats suivants :

1° Le vin contient une quantité assez considérable (plusieurs gr. par litre) de substances en solution colloïdale.

Il est vrai qu'à l'ultra-microscope on n'y voit pas de micelles ; mais c'est le cas de l'immense majorité des solutions colloïdales organiques. Nous avons, d'ailleurs, établi par des analyses, que les caractères du précipité que forme la baryte avec le vin sont ceux d'un gel ou coagulum.

2° Le vin étant une solution acide, les substances en solution colloïdales y sont chargées positivement ; une partie des ions H sont absorbés par elles.

Cela ne résulte pas d'expériences directes, mais c'est la conséquence des recherches de Perrin (1), qui a établi que la charge positive des suspensions est toujours augmentée en milieu acide par l'absorption d'ions H.

3° Au point neutre, les substances en solution colloïdale n'ont pas de charge électrique. Elles n'absorbent pas plus d'ions H que d'ions OH.

La première partie de cette règle a été énoncée par Hardy (1890) ; la deuxième partie en est une conséquence nécessaire, puisque l'absorption d'ions H ou OH chargerait positivement ou négativement.

4° Dans le vin additionné d'un excès d'alcali, les substances en solution colloïdale sont chargées négativement ; une partie des ions OH sont absorbés par elles.

Ce 4° est symétrique du 2° ; il s'appuie sur les mêmes observations de Perrin.

Ceci posé, les anomalies constatées par les différentes méthodes qui permettent de suivre la neutralisation du vin s'expliquent. Tant que l'addition d'alcali n'est pas suffisante pour amener le vin à neutralité, une partie des ions H est retenue par les matières tannantes. Au contraire, dès que la solution est basique, ce sont les ions OH qui sont absorbés.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* et *Journ. chim. et phy.*, 1905.

La concentration des ions H serait donc plus forte avant le point neutre et plus faible après, si le vin ne contenait pas des matières tannantes. C'est bien ce que l'expérience montre.

La figure 5 représente la courbe (trait plein) des concentrations des ions H pendant la neutralisation du vin, comparée à la courbe (pointillée) du même vin privé de ces matières tannantes. Pour obtenir cette dernière courbe, nous avons neutralisé une solution contenant les acides succinique, malique, acétique, tar-

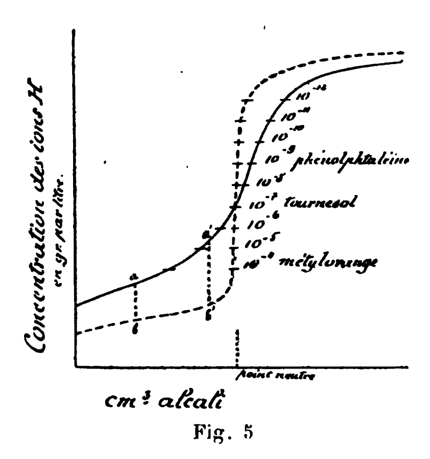


Fig. 5

trate acide de potassium, dans la proportion où ils existent normalement dans le vin.

La différence entre les ordonnées des deux courbes *ab*, *a'b'*, etc., représente la quantité d'ions H absorbés par les matières tannantes. On voit que l'absorption est d'autant plus grande que la concentration en ions H est plus faible ; cela aussi correspond aux lois bien connues de l'absorption.

Les lois des solutions colloïdales expliquent encore la différence des courbes des conductibilités pendant la neutralisation du vin avec la soude ou avec la baryte. Lorsque les matières tannantes, chargées positivement dans le vin par les acides, ont pris une charge négative après addition de l'alcali, elles doivent être floculées par les ions positifs suivant la règle de la valence. C'est-à-dire qu'il faudra environ trente fois moins d'ions B*a*, qui sont bivalents, pour floculer, que d'ions N*a*, qui sont monovalents. En fait, la baryte flocule presque instantanément le vin au point neutre (point C du graphique 2), tandis que la soude flocule lentement, et seulement après qu'il s'en trouve en excès (point B du graphique 1).

Nous croyons avoir ainsi établi pourquoi les divers indicateurs donnent des résultats différents.

La conséquence pratique de ce travail est que l'acidité d'un vin n'est déterminée exactement qu'en employant des indicateurs virant à la concentration d'ions H de 10^{-7}. Le tournesol remplit cette condition, mais le virage est peu net ; aussi trouve-t-on avantage à déterminer cette acidité par la méthode des conductibilités (1).

Nous nous proposons de revenir prochainement sur le rapport qui existe entre la concentration des vins en ions H, qui provoquent le goût acide, et leur teneur en matières tannantes, ainsi que sur les variations de ce rapport avec l'âge du vin. Jusqu'ici, on a toujours observé que le vieillissement favorise la transformation des cristalloïdes à gros poids moléculaire en colloïdes. En est-il de même dans les vins ? Des observations encore trop peu nombreuses nous le font supposer. C'est dans cette direction que ce travail sera continué.

Lausanne, *Laboratoire de chimie physique.*

Réactions colorées des matières albuminoïdes dues à leur groupement hydrocarboné,

Par M. C. FLEIG.

La plupart des matières albuminoïdes possèdent un groupement hydrocarboné et fournissent, parmi leurs produits de dédoublement sous l'influence des acides, une substance qui établit une sorte de trait d'union entre les protéiques et les hydrates de carbone proprement dits, un sucre aminé, la glucosamine [CH^2.OH.$(CH.OH)^3$.CH.AzH^2 COH] (2). Il en est ainsi par exemple, pour l'ovalbumine, l'ovoglobuline, la sérumalbumine, la sérumglobuline, la légumine, etc., mais surtout pour les glycoprotéides (mucine), ainsi appelées justement en raison de l'importance toute particulière de leur groupement hydrocarboné, qui peut atteindre jusqu'à 35 p. 100 (3) de la molécule totale (ovomucoïde) (4).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, juillet 1908.

(2) MULLER. *Sitzungsber. d. Ges. d. Naturw. zu Marburg.*, 1896 et 1898. Bibliogr. *in* LANGSTEIN. *Ergebnisse d. Physiol.*, Jahrg **1**, Abt. 1, p. 63. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, **41**, et *Hofmeister's Beiträge*, **6**.

(3) ZANETTI. *Chem Centralbl*, **1**, 1898, 624. SEEMANN, cité par LANGSTEIN, *Erg. d. Physiol.*, *loc. cit.*, p. 86.

(4) Il n'y a donc pas en réalité de différence vraiment tranchée entre les albuminoïdes proprement dites et les glycoprotéides, certains corps consi-

On conçoit que les matières albuminoïdes à groupement hydrocarboné puissent donner, suivant la part occupée par ce dernier, certaines réactions des hydrates de carbone lorsqu'on les soumet à l'hydrolyse par un acide. Seegen (1) a pu ainsi appliquer à ces substances les réactions à l'α-naphtol et au thymol que Molisch et Udransky (2) avaient signalées pour les hydrates de carbone: dans les deux cas, on opère en présence d'acide sulfurique concentré, et les colorations obtenues sont assez voisines. Ces réactions sont dues à la formation du furfurol aux dépens des hydrates de carbone ou des groupements hydrocarbonés des albuminoïdes, sous l'influence de l'acide sulfurique (3) : c'est le furfurol mis en liberté qui, avec le naphtol ou le thymol, donne la réaction colorée.

Parmi les réactions des protéiques dites *réactions furfuroliques* (*Eiweisskörper-Furfurolreactionen*), il y a, d'ailleurs, une distinction importante à établir. Les unes représentent les réactions colorées produites par le *furfurol formé aux dépens de l'albumine*: réactions au naphtol ou au thymol, par exemple, ou réaction colorée pouvant se produire par la simple addition d'acide sulfurique concentré à une matière protéique (certains noyaux de celle-ci donnant des colorations avec le furfurol mis en liberté). Les autres sont les réactions produites par du *furfurol ne provenant pas de l'albumine*, formé, par exemple, par décomposition d'un réactif ajouté: c'est le cas de la réaction de Raspail-Max Schultze (acide sulfurique et sucre). Pour plus de précision, nous proposons les termes de *réactions endo-furfuroliques* pour les premières et *ecto-furfuroliques* pour les autres.

Les réactions de Molisch-Udransky sont, à notre connaissance, les seules réactions basées sur la production de furfurol qui, des

dérés comme des albuminoïdes vraies se comportant comme les glycoprotéides (Langstein a, par exemple, trouvé 11 p. 100 de glucosamine dans l'ovoglobuline soluble et 10 à 11 p. 100 dans l'ovalbumine cristallisable. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, **31**).

(1) SEEGEN. *Centralbl. f. die med. Wissensch.*, 1886, p. 785 et 801.

(2) H. MOLISCH. *Ber. d. chem. Ges.*, **19**, extr., p. 746, *Monatsh. f. Chem*, **17**, 1886, p. 198. *Zeitsch. anal. Chem.*, **26**, pp. 369 et 402. *Centralbl. f. die med. Wissensch.*, 1887, pp. 34 et 39. — LADISLAUS VON UDRANSKY. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, **12**, 1888, 355-395.

(3) Beaucoup de matières albuminoïdes fournissent en effet, du furfurol sous l'influence de l'acide sulfurique (v. Udravsky). Il semble même que ce corps puisse avoir une origine autre que celle des groupements hydrocarbonés, certaines albuminoïdes comme la caséine donnant, par hydrolyse, du furfurol (v. Udransky), sans qu'on ait pu cependant jamais trouver de glucosamine ou d'autre dérivé hydrocarboné parmi leurs produits de dédoublement. Mais c'est cependant surtout avec les protéiques à groupement hydrocarboné que la production du furfurol est abondante et peut être le point de départ de réactions analytiques.

hydrates de carbone, aient été appliquées aux albuminoïdes, Certains phénols, tels que la résorcine, le naphtol, etc., ont bien été utilisés par Obermeyer (1) comme réactifs de coloration pour les matières albuminoïdes, mais dans des conditions très différentes de celles où on les emploie pour les hydrates de carbone : les réactions d'Obermeyer avec les albuminoïdes, comme celles, semblables, de Landsteiner (2) avec la tyrosine, s'effectuent en faisant agir les solutions *alcalines* des phénols sur l'albumine préalablement traitée par l'*acide azotique* et sont dues à la formation d'un diazo-composé ; dans le cas des hydrates de carbone, au contraire, les phénols sont employés uniquement en milieu *sulfurique* ou *chlorhydrique*.

Après avoir étudié quelques nouvelles réactions des hydrates de carbone basées sur leur production de furfurol (3), nous avons recherché si l'on pouvait les reproduire avec les matières albuminoïdes à groupement hydrocarboné. Nous avions constaté que l'*indol* en présence d'acide chlorhydrique, le *carbazol* (dibenzopyrrol), le *pyrrol*, le *thiophène* en présence d'acide sulfurique, donnaient des réactions colorées avec la plupart des hydrates de carbone ; la *phloroglucine* et l'*orcine*, employées en milieu chlorhydrique respectivement dans les réactions de Wheeler et Tollens (4) et de Allen et Tollens (5), pour la caractérisation des pentoses ; la *résorcine*, employée aussi en milieu chlorhydrique dans la réaction de Seliwanoff (6) pour la caractérisation du lévulose et des sucres pouvant donner par dédoublement du lévulose, fournissent encore des réactions colorées avec de nombreux hydrates de carbone, *si l'on substitue l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique* ; de même, pour certains autres phénols ou composés cycliques, tels que la *pyrocatéchine*, le *pyrogallol*, le *menthol*, le *camphre*, la *terpine*, l'*acide abiétinique*, utilisés toujours en milieu sulfurique.

Or, tous les composés qui viennent d'être énumérés peuvent être l'objet, en présence de l'acide sulfurique, de réactions colorées plus ou moins sensibles avec les albuminoïdes contenant un groupement hydrocarboné.

Pour effectuer ces réactions, on ajoute, dans un tube à essai, à

(1) F. OBERMEYER, *Ber. d. chem. Ges.*, Rf., 1894, 354.
(2) K. LANDSTEINER. *Centralbl. f. Physiol.*, **8**, 1894, 773 ; 9, 434.
(3) C. FLEIG, *C. R. Soc. Biol.* 17 oct. 1908, et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, oct. 1908.
(4) H. J. WHEELER et B. TOLLENS. *Ber. d. chem. Ges.*, **22**, 1889, 1046. *Ann. d. Chem.*. **254**, 1889, 329.
(5) E. W. ALLEN et TOLLENS. *Ann. d. Chem.*, **260**, 1870, 304.
(6) TH. SELIWANOFF. *Ber. d. chem. Ges.*, **20**, 1887, 181.

0 cc. 5 d'une solution (1) ou d'une suspension albuminoïde (suffisamment étendue pour qu'elle ne donne pas de coloration appréciable avec l'acide sulfurique seul) 2 gouttes d'une solution alcoolique à 15 ou 20 p. 100 de la substance réactif et 1 cc. d'acide sulfurique pur, en ayant soin de verser celui-ci contre la paroi du tube incliné, de façon à observer d'abord la formation possible d'anneau coloré entre les deux couches de liquide ; puis on agite, pour voir la coloration du mélange ; les substances relativement peu solubles dans l'alcool, comme le carbazol, sont employées en solution saturée à froid. Pour le pyrrol, le thiophène et l'indol, on se sert de solutions alcooliques à 1 p. 200. Pour ce dernier, on opère, dans les conditions indiquées plus bas, en milieu chlorhydrique, l'acide sulfurique donnant déjà par lui-même une coloration marquée avec l'indol.

Toutes les réactions sont faites comparativement à des épreuves témoins établies sur 0 cc. 5 d'eau distillée, 2 gouttes de la solution-réactif et 1 cc. d'acide sulfurique pur, le corps à examiner pouvant, dans certains cas, se colorer plus ou moins par la simple addition d'acide sulfurique.

Les réactions observées dans ces conditions sont les suivantes :

Résorcine. — Anneau rouge orangé et, par agitation, superbe coloration rouge-bichromate. Par dilution aqueuse du liquide, faible précipitation et décoloration partielle.

Orcine. — Anneau rouge orangé, puis coloration rouge-cerise intense.

Pyrocatéchine. — Coloration rouge-cerise, beaucoup moins intense que la précédente.

Phloroglucine. — Coloration rouge-brun.

Pyrogallol. — Anneau rouge et, par agitation, coloration rouge-bichromate très intense. Par dilution aqueuse, très faible précipitation et décoloration partielle. La teinte de la dilution augmente d'intensité par réaddition d'acide sulfurique. Un excès d'alcool ajouté au mélange initial décolore à peu près complètement le liquide ; la teinte réapparaît par réaddition d'acide sulfurique.

Phénol. — Coloration rouge-bichromate très intense, virant au rouge-acajou.

Menthol. — Coloration rouge-cerise, très intense. Par dilution aqueuse, précipité et décoloration partielle ; l'addition d'acide

(1) Solution aqueuse, additionnée ou non d'une petite quantité de sel neutre (NaCl), ou solution alcaline (KOH) faible ou forte (jusqu'à 5 p. 100), suivant la nature de l'albumine employée.

sulfurique ramène une teinte rouge, celle d'acide chlorhydrique ou acétique une teinte plus faible. L'alcool produit une décoloration complète, mais la coloration réapparaît par addition d'acide sulfurique.

Camphre. — Peu à peu, coloration rouge-acajou.

Terpine. – Coloration rouge-bichromate intense.

Acide abiétinique. — Coloration rouge-sang superbe, virant tardivement au rouge-cerise.

Carbazol. — Coloration pouvant aller du violet-améthyste au rouge fuchsine.

Thiophène. — Coloration rouge-brun acajou très intense.

Pyrrol. — Coloration rouge-bichromate très intense.

Indol. — Dans un tube à essai, à 0cc.5 de la dilution ou suspension albuminoïde, on ajoute 3cc. d'acide chlorhydrique à 21-22° B.; on porte à l'ébullition, et, après avoir retiré le tube de la flamme, on ajoute 3 gouttes de la solution alcoolique d'indol à 1 p. 200; il se produit alors, soit immédiatement, soit après avoir à nouveau porté quelques instants à l'ébullition, une coloration jaune-orangé.

Les diverses colorations obtenues sont ou semblables à celles que donnent des hydrates de carbone dans les mêmes conditions ou très voisines de celles-ci.

Les réactions sont cependant moins sensibles que la réaction de Molisch-Seegen à l'α-naphtol. Mais elles offrent de l'intérêt en tant que réactions dues au groupement hydrocarboné de la molécule albuminoïde. Beaucoup d'autres réactions de ce genre s'obtiendraient sans doute avec des composés de constitution plus ou moins analogue à celle des corps que nous venons d'examiner.

Recherche de l'acide benzoïque dans les matières grasses et en particulier dans le beurre,

Par M. Lucien Robin.

M. Halphen a publié dans ce Recueil (1) une méthode de recherche de l'acide benzoïque dont il a signalé toute la délicatesse.

En suivant le mode opératoire indiqué ci-après, on évite les émulsions qui se produisent lorsqu'on agite la matière grasse avec les liqueurs employées à l'extraction de l'acide benzoïque,

(1) *Annales de chimie analytique, 1908*, page 382.

et l'on obtient, en définitive, du benzoate de soude exempt des matières organiques étrangères dont la présence nuit beaucoup à la réussite des opérations ultérieures destinées à caractériser cet agent conservateur.

Il n'exige qu'un temps relativement court, une heure environ, et permet de déceler avec la plus grande netteté 3 milligr. de benzoate de soude dans 25 gr. de beurre. Cette sensibilité est plus que suffisante, car il est évident que l'addition d'une proportion aussi faible d'acide benzoïque ne serait d'aucune efficacacité pour la conservation d'une graisse alimentaire.

Mode opératoire. — Dans une boule à décantation de 200 cc. environ, on introduit 50 cc. d'eau distillée, 15 cc. d'alcool à 95° et 4 à 5 décigr. de bicarbonate de soude; on agite, afin de dissoudre le bicarbonate de soude; on verse sur ce mélange 25 gr. du beurre à essayer, fondu et chaud, puis on agite en imprimant à la boule à décanter un mouvement circulaire et en la retournant sur elle-même une dizaine de fois; on abandonne au repos durant dix minutes, pour que la couche butyreuse se sépare; on décante, à l'aide du robinet, le liquide alcoolique, qui doit avoir une réaction alcaline au papier de tournesol, et on le recueille dans un ballon; après l'avoir acidifié avec 7 à 8 gouttes de SO^4H^2 ou d'HCl, on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition; on retire du feu aussitôt, et l'on introduit un peu de talc ou de terre d'infusoires (tripoli) (environ le volume d'une petite noisette); on agite pendant 1 à 2 minutes, et l'on verse sur un filtre à plis mouillé, assez grand pour contenir la totalité de la liqueur; on cohobe une fois ou deux les premières portions filtrées, et l'on ne s'inquiète plus ensuite du louche qui peut persister; on agite dans une boule à décantation avec 40 cc. d'éther le liquide filtré et refroidi; après quelques minutes de repos, la liqueur sous-jacente est décantée; l'éther est lavé une fois avec un mélange de 20 cc. d'eau et 5 cc. d'alcool à 95°. L'éther contenant l'acide benzoïque est agité avec un mélange de 20 cc. d'eau, 5 cc. d'alcool à 95° et 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de bicarbonate de soude; lorsque la séparation de l'éther s'est effectuée, ce qui se produit après 4 à 5 minutes de repos, on fait passer, dans une capsule à bec de 8 à 9 centim. de diamètre, la solution alcoolique alcaline (1), et on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité; le résidu renferme l'acide benzoïque à l'état de benzoate de soude, qu'on transforme en dérivé sulfonitré de la façon suivante : la capsule étant refroidie, on y verse un

(1) On filtrerait cette solution s'il y avait lieu, mais cela est rarement nécessaire, le liquide étant presque toujours limpide.

mélange de 5 cc. de SO^4H^2 pur à 66°, et 10 gouttes d'AzO^3H fumant; après en avoir imprégné le résidu, on attend pendant quelques instants, afin que la mousse qui se forme par suite du dégagement d'acide carbonique ait disparu, et l'on chauffe sur une petite flamme de Bunsen (en évitant que la flamme touche le fond de la capsule, dont elle doit être éloignée de 2 à 3 centim.), jusqu'à ce que les vapeurs blanches apparaissent très nettement.

La solution sulfurique doit être incolore ou à peine teintée en jaune-paille, si les opérations ont été bien conduites; après qu'elle est refroidie, elle est versée dans une fiole contenant 50cc. d'eau distillée et un petit fragment de papier tournesol; si la liqueur prend une teinte jaune, ce sera l'indice à peu près certain de la présence de l'acide benzoïque, qui sera définitivement caractérisé ainsi qu'il suit :

La liqueur ci-dessus est alcalinisée par l'ammoniaque (il faut environ 15cc. d'ammoniaque à 22°), et, après refroidissement, on y fait tomber goutte à goutte du sulfhydrate d'ammoniaque, en agitant après chaque addition; s'il y a de l'acide benzoïque, on constate, après l'addition de quelques gouttes de sulfhydrate, que la teinte jaune vire au rouge-orangé ; dès que cette teinte apparaît, il faut cesser d'ajouter du sulfhydrate ; la coloration rouge se développe alors très rapidement et devient plus ou moins intense suivant la quantité d'acide benzoïque.

Cette méthode, mise à l'épreuve un grand nombre de fois sur des beurres de provenances les plus diverses, purs ou additionnés de benzoate de soude, ne m'a jamais donné de résultats erronés ou douteux (1).

Sur le dosage de l'acide tartrique dans les vins par évaporation,

Par M. W. Mestrezat.

Dans un article récent, MM. Astruc et Mahoux (2) ont comparé la méthode officielle de dosage de l'acide tartrique total dans le vin au procédé par évaporation (évaporation de 50cc. de vin au bain-marie après addition de bromure de potassium (3).

La méthode officielle, qui dérive en somme du procédé Ber-

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

(2) *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 307.

(3) Le procédé par évaporation est aussi connu sous le nom de procédé Pasteur-Reboul. Pasteur opérait sur un litre de vin. Reboul réduisit cette quantité. L'usage du bromure de potassium s'est introduit plus tard. D'autres sels de potasse ne sauraient convenir; nous avons essayé sans succès l'iodure, l'acétate, le succinate, etc.

thelot-Fleurieu, ne leur a pas donné de bons résultats. La concordance des essais faits en double laissait à désirer; et des doses connues d'acide tartrique, ajoutées au vin, n'étaient pas entièrement retrouvées.

Au cours d'essais de contrôle du dosage de la crème de tartre en présence de KBr par le procédé Berthelot-Fleurieu, que j'effectuais en 1903 à la station agronomique de Bordeaux, j'ai eu l'occasion d'obtenir des résultats analogues, et j'avais pensé que la composition du milieu influait sur la quantité absolue de crème de tartre précipitée, ainsi que la vitesse avec laquelle s'effectuait le dépôt. Je trouvais, par suite, très juste la recommandation de quelques auteurs d'abandonner pendant une ou plusieurs semaines les essais à eux-mêmes, avant d'opérer le titrage.

Il me semble que la méthode de Pasteur-Reboul doit être préférée à la méthode officielle, parce qu'elle fournit des résultats plus constants et plus exacts. Les essais suivants le montrent; les résultats sont exprimés en cc. de soude N/10 nécessaires pour saturer la crème de tartre de 50 cc. de vin.

On remarquera la constance de la quantité de crème de tartre précipitée après un délai de quatre jours et la parfaite concordance des essais faits en double. A noter aussi que des doses connues d'acide tartrique ajoutées sont retrouvées et que l'addition aux prises d'essai des acides malique, succinique, acétique n'a aucune influence sur le dosage, contrairement à ce qui a lieu pour le procédé Berthelot-Fleurieu.

TABLEAU n° 1.

Désignation des vins	Jours de cristallisation (à 15°-20°).				
	2 j.	3 j.	5 j.	10 j.	15 j.
Vin rouge de coupage II. 28	9.8	—	9.8	9.8	9.8
Vin rouge Saint-Christol III. 10	12.3	—	12.6	—	—
Le même additionné d'acide malique	12.45	—	12.6	12.6	—
Vin rouge Carignane IV. 3	—	12.4	12.8	12.8	—

TABLEAU n° 2.

Essais faits en double		
		Différences
Vin rouge St-Christol III. 10	12.6 12.6	0
Vin rouge Hérault III. 14	8.6 8.65	0.5 0/0
Vin rouge de coupage	8.2 8.15	0.5 0/0
Vin rouge Aramon IV. 13	11.55 11.60 11.60	0.5 0/0

Addition d'acide malique et succinique			
	Vin seul	add. 3 0/00 ac. malique	4 0/00 ac. succin.
Vin rouge II. 28	9.8	9.7	9.8
Vin rouge III. 10	12.6	12.6	—

Addition de doses connues d'acide tartrique	
cc. n/10 d'acide ajoutés par essai.	cc. N/10 retrouvés
5.0	4.8
4.5	4.6

Le premier tableau donne le résultat de titrages effectués au bout d'un nombre de jours variable sur des prises d'essai d'un même vin. Un délai de 4 à 5 jours est, comme on le voit, *nécessaire* et *suffisant* pour que le dépôt de tartre soit complet. La concordance des essais faits en double ressort du tableau n° 2. Nous voyons, en outre, qu'une addition d'acide tartrique est entièrement retrouvée. Enfin, les acides malique, succinique et acétique, rencontrés dans les vins à côté de l'acide tartrique, n'exercent aucune influence.

Cette dernière constatation, et le fait que l'acide tartrique ajouté est entièrement retrouvé, tendent à donner la certitude que le procédé Pasteur-Reboul dose la totalité de l'acide tartrique renfermé dans le vin.

En somme, les résultats fournis par ce procédé sont satisfaisants, mais il importe, pour qu'il en soit ainsi, d'observer certaines précautions.

Mode opératoire. — 50 cc. de vin sont évaporés à consistance sirupeuse, sans pousser trop loin l'opération ; après refroidissement, la masse ne doit pas faire prise complètement, mais conserver une demi-fluidité ; les cristaux ainsi obtenus seront gros, lourds et faciles à laver. Si la dessiccation a été poussée trop loin, il est

facile, avec quelques gouttes d'eau, de ramener à la consistance voulue.

L'évaporation terminée, les capsules doivent être couvertes et abandonnées pendant 4 ou 5 jours à elles-mêmes dans un endroit frais. Ce délai est préférable à celui de 24 à 48 heures généralement assigné à cette opération.

Ce laps de temps écoulé, les cristaux n'ont plus besoin que d'être débarrassés des produits extractifs et acides qui les souillent ; à cet effet, on effectue 3 ou 4 lavages chaque fois avec 10 ou 15 cc. d'une solution saturée de crème de tartre ; on décante les liqueurs ainsi obtenues ; l'emploi d'un filtre présente l'inconvénient de retenir dans son tissu de la matière colorante et une quantité non négligeable de solution de crème de tartre. Les cristaux formés en suivant les indications précédentes se prêtent d'ailleurs bien à la décantation ; tout au plus, avec les vins tournés, y aurait-il quelques précautions à prendre (1).

Afin d'effectuer ces lavages, Pasteur faisait usage d'une solution saturée de crème de tartre dans l'eau. Il est préférable d'employer une solution dans l'alcool à 40° (2). L'eau dissout, en effet, des quantités appréciables de tartre, et si, pour une raison quelconque, la solution employée aux lavages n'est pas absolument saturée, ce qui est plus fréquent qu'on ne pourrait le penser, on s'expose à commettre des erreurs de 10 et 40 p. 100.

L'emploi de solutions alcooliques présente encore d'autres avantages : la matière colorante est plus facilement dissoute par elles, ce qui rend les lavages plus faciles ; enfin et surtout, ces solutions sont inaltérables, aucune moisissure ou bactérie ne s'y développant.

En terminant, j'ajouterai que le procédé par évaporation fournit des résultats généralement voisins de ceux que donne une méthode dont je n'ai pas encore fait connaître tous les détails et dans laquelle l'acide tartrique, isolé du vin sous forme de sel barytique, est transformé ultérieurement en crème de tartre.

Ce mode de dosage a l'avantage de permettre de doser l'acide tartrique en présence de quantités notables de sucre et d'être, de ce fait, d'un usage avantageux dans l'analyse des moûts, mistelles et autres liquides sucrés.

(1) Une bonne précaution est de rassembler les eaux de lavage dans un verre conique. Il est ainsi facile de s'assurer qu'aucun cristal n'a été entraîné au cours des opérations précédentes.

(2) M. Magnier de la Source recommande dans son ouvrage *Analyse des vins*, cette solution. M. Roos l'emploie depuis longtemps dans son laboratoire.

Sur les caractères des vieilles farines,

Par M. L. Vuaflart,
directeur de la station agronomique du Pas-de-Calais.

On reconnaît les farines avariées par l'ancienneté à deux caractères principaux : l'acidité et l'aspect du gluten. L'acidité, qui est de 0,020 dans les farines fraîches, peut s'élever jusqu'à 0,120, et même davantage, dans les vieilles farines. Quant au gluten, blond-jaunâtre, extensible et se rassemblant aisément dans les farines de fabrication récente, il devient plus difficile à extraire lorsque la farine a vieilli ; il arrive à présenter une coloration plus ou moins foncée et à perdre presque complètement son élasticité.

Or, au cours d'études sur les blés, nous avons rencontré 4 farines récentes qui offraient, quant aux propriétés de leur gluten et, parfois, quant à leur acidité, les caractères des vieilles farines. C'étaient des farines très pauvres en gluten, provenant de moutures effectuées par nous-même 9 ou 10 mois après la récolte, et au taux d'extraction de 70 p. 100. L'analyse a été faite un mois après la mouture ; nous avons trouvé :

BLÉS ayant fourni les farines	Humidité	Matières azotées totales	Gluten humide	Gluten sec	Acidité	Propriétés du gluten.
Massy 1907	16,7	7	15	5,6	0,061	Sans consistance ni élasticité, difficile à rassembler.
Stand up — DK — Cambridge I.	15,5	8,3	21	7	0,029	Peu de cohésion.
id. id. II.	16,1	7	16	5,9	0,059	Sans consistance, difficile à rassembler.
Bordeaux (?)	16,1	7,2	17,9	5,8	0,027	Difficile à rassembler, mais d'aspect passable.

Au même moment, nous préparions 13 autres farines, entièrement comparables à celles-ci quant à la durée de conservation du grain, à la date de mouture et au taux d'extraction, et dont l'analyse a été également faite un mois après la mouture ; elles nous ont donné des glutens normaux et des acidités variant de 0,027 à 0,046 avec une moyenne de 0,034.

A la même époque également, nous avions à examiner des farines très anciennes, provenant de l'industrie et dont voici l'analyse :

Numéros	Gluten humide	Acidité	Propriétés du gluten
1.........	25,6	0,104	Normales.
2.........	24,4	0,183	Sans consistance, difficile à rassembler, odeur particulière.
3	21	0,079	Normales.
4...	22,6	0,147	Sans consistance, difficile à rassembler.
5.........	23,3	0,085	Normales.

Les glutens des farines Massy 1907 et Stand up — DK — Cambridge II étaient tout à fait semblables à ceux des farines 2 et 4. Se basant sur ce seul caractère, on aurait supposé à tort qu'il s'agissait de vieilles farines. Les farines Stand up — DK — Cambridge I et Bordeaux auraient pu être également soupçonnées, quoiqu'à un degré moindre. Pour ces deux dernières, l'acidité aurait levé les doutes ; mais, pour les deux premières, l'acidité dépasse très sensiblement le chiffre moyen (0,034),que nous avons indiqué pour des farines saines au taux d'extraction de 70 p. 100, et, à plus forte raison, le chiffre admis de 0,020, et elle aurait confirmé les présomptions tirées de l'aspect du gluten. Seules, les matières azotées solubles (différence entre les matières azotées totales et le gluten) auraient fourni une indication contraire : elles s'élèvent respectivement à 1,4 et 1,1 p. 100, ce qui n'a rien d'exagéré.

Les farines 1, 2, 3, 4 et 5 sont à un taux d'extraction encore plus élevé que les nôtres ; aussi leur acidité initiale devait-elle être plus forte que 0,034. La pratique enseigne que des farines de ce genre sont encore panifiables, à la rigueur, et pour des consommateurs peu exigeants, tant que leur acidité ne dépasse pas 0,100. En effet, nous voyons que leur gluten ne devient défectueux que lorsque l'acidité dépasse notablement cette limite.

Il ressort de ces observations que la mauvaise qualité du gluten correspond bien à une mauvaise qualité de la farine, mais qu'il faut être très prudent avant d'attribuer cette mauvaise qualité à une trop grande ancienneté. Des farines fraîches, très pauvres en gluten, provenant de grains qui étaient naturellement de mauvaise qualité ou qui le sont devenus par altération, peuvent donner des glutens aussi mauvais que ceux des vieilles farines, en même temps qu'une acidité assez élevée.

Dosage de l'acide succinique dans les liquides fermentés,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

Pour faire le dosage de l'acide succinique dans les liquides fermentés, on prélève un volume connu de liquide ; on y verse une petite quantité de gélatine, de manière à éliminer les tannins et les matières colorantes ; on neutralise par l'ammoniaque ; on acidifie très franchement par un grand excès d'acide acétique, et l'on ajoute du chlorure de baryum ; on filtre et on lave le filtre. On a éliminé ainsi les tannins, les matières albuminoïdes et l'acide oxalique, en même temps que certains acides minéraux qui précipitent par le chlorure de baryum. Le traitement à la gélatine n'est pas autrement nécessaire, car les albuminoïdes et les tannins sont précipités dans les traitements ultérieurs, mais c'est une bonne précaution dans quelques cas ; il faut alors éviter de mettre trop de gélatine.

On porte le liquide filtré à l'ébullition, et l'on ajoute un excès notable d'acétate de plomb, qui précipite les matières albuminoïdes et les tannins (s'il en reste), les phosphates et les acides tartrique et citrique ; si l'on a mis un excès suffisant de sel de plomb et s'il y a des acides malique et succinique, ils passent en solution à la faveur de l'excès de sel de plomb ; on filtre et on lave le filtre avec de l'eau légèrement acétique ; le liquide filtré est traité par l'hydrogène sulfuré, de manière à éliminer le plomb ; on filtre, et l'on porte le liquide à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré ; la solution ainsi obtenue renferme l'acide malique et l'acide succinique à l'état libre ; on acidule franchement par SO^4H^2, et l'on traite à l'ébullition par un grand excès de permanganate de potasse, de manière qu'à la fin de l'opération la liqueur reste au moins pendant cinq minutes sans se décolorer ; dans ces conditions, l'acide malique s'oxyde complètement, de même que les dernières traces d'acide tartrique qui auraient pu passer en solution ; on ajoute à la solution bouillante un peu de bisulfite de potasse, afin de décolorer la solution, et un léger excès de chlorure de baryum, afin d'éliminer SO^4H^2 ; on filtre ; la solution filtrée est concentrée, rendue légèrement ammoniacale et additionnée d'un excès de solution alcoolique de bromure de baryum et de trois volumes d'alcool à 95° ; il se précipite du succinate de baryte ; on le reçoit sur un filtre ; on le lave avec de l'alcool à 60° au moins, et on le calcine au moufle.

Le carbonate de baryte formé est traité par un excès connu d'HCl décinormal, et, l'on titre en retour l'excès de cet acide ; soit *n* le nombre de cc. d'HCl utilisé pour saturer le carbonate de baryte, la quantité d'acide succinique existant dans la prise d'essai primitive est $n \times 0{,}0059$.

(*Laboratoire de chimie et de microbiologie du Ministère de Fomento, Lima*).

Compte rendu du premier Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques.

(*Suite*) (1).

CACAO ET CHOCOLAT. — On a défini, tout d'abord, les *pâtes de cacao*, qui constituent les matières premières de l'industrie chocolatière.

Les pâtes de cacao sont des produits obtenus par le broyage des fèves de cacao torréfiées, décortiquées, dépouillées de leur coque et débarrassées aussi complètement que possible de leurs germes et pousses.

Suivant les usages auxquels on les destine, on peut ajouter ou retrancher à ces produits une proportion variable de beurre de cacao.

Le parfum qui leur est donné doit provenir d'aromates non nuisibles.

CACAO EN POUDRE. — Le cacao en poudre résulte de la pulvérisation de la pâte de cacao privée d'une assez forte proportion de son beurre; mais, pour *solubiliser* cette poudre, il est d'usage de lui faire subir une opération ayant pour but de la désagréger et de faciliter, par suite, sa mise en suspension dans l'eau. Cette solubilisation peut s'obtenir, soit par un procédé physique (chauffage à la vapeur sous pression), soit par un procédé chimique (addition d'un carbonate alcalin, généralement de carbonate de potasse).

La discussion a porté sur le point de savoir si l'on devait imposer aux cacaos en poudre solubilisés par un procédé chimique une dénomination indiquant au consommateur cette addition, telle que *cacao alcalinisé.*

Le Congrès a été d'avis qu'il suffisait de réserver la dénomination *cacao pur* au cacao en poudre n'ayant reçu aucune addition de produit chimique.

D'autre part, il a été reconnu que la dénomination *cacao soluble* était inexacte et qu'on devait lui substituer la dénomination *cacao solubilisé*.

Le Congrès a adopté la définition suivante :

Le cacao en poudre est de la pâte de cacao réduite en poudre.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 391.

La dénomination de poudre de cacao pure et de pâte de cacao pure est réservée à celle correspondant à la définition de la pâte de cacao.

Devront être qualifiées de cacaos solubilisés, les poudres et pâtes ayant subi une manipulation chimique et connues sous le nom de « cacao soluble » ou « solubilisé ». Elles ne pourront pas être qualifiées de pures.

Chocolats en pate ou en poudre. — *Le chocolat en pâte ou en poudre est une pâte de cacao sucrée. La proportion de pâte de cacao ne doit pas être inférieure à 32 p. 100.*

Chocolats au lait, a la noisette, etc. — *Les chocolats au lait, à la noisette ou de fantaisie, sont des mélanges de pâte de cacao, de sucre et de lait, ou de tout autre produit indiqué, le tout en proportion variable. Aucun agent antiseptique conservateur du lait ne sera toléré.*

Chocolat de couverture. — On donne ce nom au chocolat qui est employé en confiserie pour recouvrir les bonbons de chocolat. Voici la définition adoptée pour ce produit :

La couverture est un mélange de pâte de cacao et de sucre en proportion variable. Toute addition d'autres matières devra être mentionnée d'une façon visible.

Bonbons de chocolat. — *Toute composition de confiserie enrobée de couverture pure portera seule le nom de bonbon de chocolat.*

Beurre de cacao. — *Le beurre de cacao est la matière grasse extraite de la pâte de cacao solubilisée ou non.*

Confiserie. — Le Congrès a reconnu qu'il n'était pas possible de donner une définition des produits variés de la confiserie. Aussi s'est-il borné à formuler le vœu suivant :

On ne pourra employer en confiserie que des produits purs et non nuisibles à la santé.

Sucres. — *Le sucre raffiné commercialement pur doit contenir au moins 99,5 p. 100 de saccharose.*

Le sucre blanc cristallisé doit contenir au moins 98,5 p. 100 de saccharose.

Le sucre de bas titrage roux ou exotique doit contenir au moins 65 p. 100 de saccharose.

Le glucose ou sucre de fécule est le produit de la transformation de l'amidon des céréales par l'eau acidulée ; toutes les matières premières peuvent être admises pour cette fabrication.

La définition proposée pour le glucose était plus complète ; on n'en a maintenu la partie suivante qu'à titre de vœu :

Les glucoses sont livrés à la consommation sous deux formes distinctes :

1° A l'état solide, sous le nom de « glucose massé » ou « concret » ;

2° A l'état de sirop, sous le nom de glucose « cristal ». Le glucose cristal et le glucose massé sont définis par leur composition chimique :

	Glucose cristal	Glucose massé
Eau	18 à 25 p. 100	18 à 25 p. 100
Glucose	35 à 45 »	65 à 75 »
Dextrine	45 à 35 »	15 à 8 »
Matières minérales maxima.	1 »	1,5 »
Acidité maxima	0,2 »	0,5 »

Ils renferment des composés albuminoïdes, des sels de chaux, de soude, de potasse, d'alumine et de fer, à l'état de chlorures, phosphates, sulfates et carbonates, ainsi que des acides tartrique, citrique, acétique ou chlorhydrique.

Le glucose peut être azuré avec des matières colorantes autorisées.

Les définitions suivantes ont été adoptées :

La dénomination de « sucre de raisin » ne doit être appliquée qu'aux sucres provenant du raisin.

Le sucre interverti est le produit de la transformation du sucre de canne ou de betteraves en un mélange de dextrose et de lévulose.

La dénomination « candi » ou « maillettes » doit être réservée exclusivement au sucre obtenu par cristallisation au repos, en un temps relativement considérable, et avec faible rendement. Les candis roux paille s'obtiennent soit par la mise en œuvre de sucres bruts colorés par eux-mêmes, soit par une cuisson spéciale.

L'addition de colorants artificiels aux candis roux paille n'est enregistrée qu'à titre de vœu.

Miel. — *Le miel est la substance que les abeilles produisent en transformant des sucs sucrés recueillis sur les végétaux et qu'elles emmagasinent dans les rayons.*

Sirops. — *Les sirops pur sucre sont des sirops formés par des solutions de sucre cristallisable (saccharose) soit dans l'eau pure, soit dans des infusions végétales, soit dans des solutions aqueuses ou alcooliques de substances acides ou parfumées, extraites des végétaux.*

Il est entendu que l'alcool n'intervient que comme dissolvant, sauf dans le sirop de punch.

Les sirops de raisin sont des liquides formés de solutions, aromatisées ou non, de sucre de raisin dans l'eau.

Le Congrès enregistre le vœu suivant :

Les sirops peuvent être colorés par des colorants non nuisibles et acidulés ou non (acides organiques non nuisibles).

Café. — *Le café est la graine du caféier (Coffea arabica* ou *liberica) et autres caféiers, genre Coffea, presque complètement débarrassée de sa coque et non privée de sa caféine.*

Ce dernier membre de phrase ne vise que la soustraction volontaire de la caféine et ne saurait avoir pour résultat de faire refuser la dénomination de café à celui qui, à l'état naturel, ne contient pas de caféine.

Café boisson. — *Ne pourra être qualifié de café (boisson) que le*

liquide préparé avec l'eau bouillante et la graine de café torréfiée et moulue.

Au sujet du café, le Congrès prend acte du vœu suivant :

Le café mis en vente doit être désigné par le nom du pays d'origine. En cas de mélange de plusieurs qualités différentes, l'indication de chacune d'elles devra être exigée, ainsi que la proportion dans laquelle chacune fait partie du mélange.

CHICORÉE. — *La chicorée est la racine de la chicorée dite sauvage (Cichorium intybus), convenablement nettoyée, touraillée, torréfiée, concassée, tamisée, et enrobée ou non.*

Les produits similaires de la chicorée sont essentiellement des produits d'origine végétale, destinés à être employés seuls ou mélangés entre eux. Ils sont torréfiés comme le café et donnent, par infusion à l'eau chaude, des liquides plus ou moins colorés, plus ou moins empyreumatiques.

THÉ. — *Le thé est la feuille d'un arbuste originaire de Chine (Camelia thea ou Thea chinensis). Il est livré à la consommation sous différents aspects, suivant sa provenance ou sa préparation.*

MATÉ. — *Le maté est le produit constitué par les feuilles et les tiges desséchées et grillées de l'Ilex paraguayensis.*

MOUTARDE. — *La moutarde est le produit obtenu par le broyage des graines de moutarde noires (Brassica nigra), brunes (Brassica juncea) et blanches (Sinapis alba) ou de leur mélange.*

Les moutardes en poudre sont les farines des graines ci-dessus blutées ou non.

Les moutardes en pâte sont composées de ces farines additionnées de verjus, de vin blanc, de vinaigre, ou d'un mélange de ces liquides, avec de l'eau et du sel.

ÉPICES. — Le Congrès adopte les définitions générales suivantes :

On désigne sous le nom générique d'épices des substances végétales, d'origine indigène ou exotique, aromatiques ou d'une saveur chaude, piquante, employées pour rehausser le goût des aliments ou y ajouter les principes stimulants qui y sont contenus.

D'importance commerciale variable avec les coutumes de chaque pays, les épices sont très nombreuses et doivent être définies chacune en particulier.

POIVRE. — *Le poivre est la baie desséchée du Piper nigrum, cultivé généralement dans les Indes et en Extrême-Orient.*

Le poivre est vendu commercialement sous les noms de poivre noir et de poivre blanc. Le poivre noir est constitué par la baie desséchée du Piper nigrum, cueillie avant maturité et desséchée, dont la zone externe devient alors rugueuse et prend une teinte noirâtre. Le poivre noir en poudre ne doit être composé que de baies de poivre noir broyées, pulvérisées, sans addition d'aucune matière

Le poivre blanc est formé par la baie parvenue à maturité du Piper

nigrum, dont la partie externe a été enlevée par les producteurs, au moyen d'une opération de décortication appropriée.

Cannelle. — *Les cannelles sont des écorces provenant de la tige de diverses plantes du genre Cinnamonum, de la famille des Laurinées.*

La cannelle de Chine est produite par le Cinnamonum cassia Blume ; elle est beaucoup plus épaisse et est présentée en tuyaux plus courts que la cannelle de Ceylan.

Le Congrès se limite à la définition des épices les plus usitées ; il décide que le santal doit être considéré comme une épice et ne prend aucune décision en ce qui concerne la définition du mélange dit *quatre épices*.

(*A suivre*). X. Rocques.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du phosphore dans les matières organiques. — M. I. BAY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 avril 1908). — Le procédé que recommande M. Bay pour le dosage du phosphore dans les matières organiques est analogue à celui qu'il a proposé pour le dosage du soufre (1). On brûle la matière organique en tube baïonnette avec du carbonate de soude et de la magnésie ; on dissout le contenu du tube dans l'acide acétique étendu, et le phosphore est dosé dans la solution au moyen d'une liqueur titrée d'azotate d'urane contenant 40 gr. de ce sel par litre, en se servant, comme indicateur, du ferrocyanure de potassium.

M. Bay a dosé le phosphore dans la triméthylphosphine et dans la triéthylphosphine par le procédé Carius et par son procédé, et il a trouvé les résultats suivants :

	Procédé Carius	Procédé Bay
Triméthylphosphine. . .	40,78 p. 100	40,67 p. 100
Triéthylphosphine . . .	26,27 —	26,12 —

Méthode pour le dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques. — MM. P. BRETEAU et H. LEROUX (*Bull. de la Soc. chimique de France*, 1908, p. 15). — Les auteurs opèrent de la manière suivante :

Sur un tube MN (fig. 1), de porcelaine ou de quartz fondu opaque, de 13 centim. de longueur et de 6 millim. de diamètre exté-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 233.

rieur, on enroule un fil de platine iridié (1) de 0 millim. 3 de diamètre et de 30 centim. de longueur; la première spire est attachée en I à un gros fil de platine KI (scellé en N, dans le tube de porcelaine, au moyen d'une goutte de verre fondu) et la dernière en O à un autre fil de platine OP (2), qui traverse un bouchon de caoutchouc C; le tube de porcelaine, *qui n'est traversé par aucun courant gazeux* (3), est fixé à un tube DE, en nickel ou, de préférence, en argent, de 4 centim. 5 de longueur et de 6 millim. de diamètre extérieur au moyen des agrafes *m* et *n*, soudées sur le prolongement métallique; un courant électrique DKIOP, empruntant 80 watts, porte au rouge sombre la spirale de platine; le tube métallique traverse le bouchon C, qui s'adapte au tube à combustion AB, en verre d'Iéna, de 35 centim. de longueur et de 16 millim. de diamètre intérieur.

La substance, placée dans une nacelle en porcelaine, est introduite dans le tube à combustion au moyen du tube d'introduction à double adduction d'oxygène de M. Dennstedt; à un tube en verre RS, de 12 centim. de longueur et de 14 millim. de diamètre, on soude un tube semi-capillaire SU de 25 centim. de longueur et de 6 millim. de diamètre extérieur; ce tube d'introduction, en verre le moins fusible, est disposé dans le tube à combustion de manière qu'une ou deux spires du fil fin de platine pénètrent dans sa partie large; on évite ainsi la combustion explosive. La partie capillaire SU traverse la branche horizontale d'un tube en T, dont elle est rendue solidaire par un joint *i* en caoutchouc épais; le tube en T porte le bouchon fermant l'extrémité B du tube à combustion; un courant d'oxygène sec arrive *dans* le tube d introduction par sa partie capillaire, et un autre courant du même gaz *autour* du même tube par la branche libre V du tube en T. La vitesse des courants gazeux est appréciée au moyen de deux petits barboteurs placés en amont sur leur trajet.

Fig. 1.

(1) A 20 centièmes d'iridium.

(2) Par économie, ce fil, de même que la partie du fil KI à l'intérieur du tube de porcelaine, peut être en argent.

(3) Le support peut, dès lors, être aussi réalisé par trois fines baguettes de porcelaine ou de quartz réunissant les sommets de deux petits triangles équilatéraux, en platine, quartz ou porcelaine, disposés parallèlement à 13cm.5 de distance.

Après avoir adapté au tube DF les appareils d'absorption (1) et s'être assuré de l'étanchéité de tout le système (fig. 2), on retire, sans interrompre les courants gazeux, le tube d'introduction, dans la partie médiane Z duquel on dispose la nacelle contenant 0gr.15 environ de substance. Le tube est ensuite remis en place. Le courant d'oxygène intérieur est réglé à la vitesse d'une bulle à peine toutes les deux secondes, de manière à refouler doucement les vapeurs organiques sans qu'elles puissent refluer vers le tube semi-capillaire ; le courant extérieur périphérique est suffisamment rapide pour qu'on ne puisse compter les bulles dans le barboteur correspondant ; ce courant doit amener incessamment un excès notable d'oxygène (2).



Fig. 2. — Appareil de MM. Pierre Breteau et Henri Leroux pour le dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques.

La spirale de platine étant au rouge sombre, la substance est, au moyen d'un seul bec de Bunsen, chauffée par intervalles, très lentement, pour en pro-

(1) Ces appareils doivent avoir une grande puissance d'absorption. Les tubes en U ont une capacité en rapport avec le volume de l'oxygène qui passe. Comme tube à lessive de potasse, les auteurs utilisent, de préférence, le tube spécial employé par MM. Carrasco et Plancher.

(2) Tous les joints, bouchons et tubes de caoutchouc devront, avant

voquer, d'une manière intermittente, la volatilisation ou la décomposition progressive ; on chauffe avec la même flamme, ou, si besoin est, avec un autre bec de Bunsen placé à l'arrière, la portion du tube voisine de la soudure, afin d'éviter toute condensation de vapeur en ce point. Un courant d'oxygène intérieur trop rapide, ou un échauffement trop brusque, amenant trop de vapeurs organiques dans l'excès d'oxygène, détermineraient une combustion explosive. Le critérium de la bonne marche de l'opération consiste dans l'incandescence vive des premières spires de platine, qui, du rouge sombre, sont portées au rouge blanc, et aussi dans la production, vers ce même point, d'une petite flamme non explosive.

La flamme doit rester à l'intérieur du tube d'introduction ou n'en dépasser qu'à peine le bord libre. Si, par suite d'un échauffement immodéré ou d'un entraînement exagéré de vapeurs par le courant gazeux intérieur trop rapide, la flamme devient longue et menace de sortir du tube d'introduction, il faut interrompre immédiatement le chauffage de la substance et accélérer la vitesse du courant d'oxygène périphérique. Si, malgré ces précautions, la flamme reste terminale, c'est que la quantité d'oxygène amenée autour du tube d'introduction est insuffisante ; dans ce cas, outre qu'il peut y avoir formation d'oxyde de carbone, au lieu d'acide carbonique, on constate, le plus souvent, et jusque vers le tube métallique, un dépôt de charbon ; l'opération est perdue (1).

La lente progressivité du chauffage, la vitesse toujours très faible du courant gazeux intérieur se règlent sur la marche de la combustion et la nature de la substance à brûler.

Lorsque la décomposition de la substance est achevée, on brûle, complètement et très rapidement, le charbon résiduel en le chauffant fortement et en augmentant la vitesse du courant d'oxygène intérieur, tout en diminuant celle du courant périphérique. On termine comme dans les méthodes ordinaires.

Pour les substances azotées, halogénées ou sulfurées, on intercale, entre le tube à combustion et les appareils d'absorption, un tube garni de bioxyde de plomb, purifié selon les indications de M. Dennstedt et chauffé à température constante au moyen d'une petite étuve à air chaud.

Pour les corps azotés, le bioxyde de plomb est maintenu à 170°, et, pour les corps chlorés et bromés, à 280°. Il est prudent,

emploi, une fois pour toutes, avoir séjourné pendant 4 heures, à l'étuve, à 120°, dans un courant d'air sec.

(1) Le nettoyage parfait de l'appareil, nécessaire avant de reprendre une autre analyse, se réalise très aisément et rapidement par le flambage du tube de nickel et du tube de porcelaine retirés du tube à combustion ; ce dernier, ainsi que le tube d'introduction, sont eux-mêmes fortement chauffés dans les courants d'oxygène.

avant d'employer le bioxyde, de le chauffer pendant quelque temps dans un courant d'oxygène sec à une température légèrement supérieure à celle où il doit être utilisé.

Quant aux substances liquides, on les enferme, pour les peser, dans de petites ampoules d'une capacité de 10 à 15 fois supérieure au volume qui correspond aux 0gr.15 environ de liquide à introduire. Au moment de les placer dans la nacelle de platine contenue dans le tube d'introduction, on sectionne la partie capillaire, de façon que l'ampoule soit très largement ouverte.

Pour les liquides d'une volatilité analogue à celle de la benzine, on se borne à chauffer légèrement au voisinage de la soudure ; le courant gazeux chaud suffit à faire distiller doucement le liquide ; on a avantage, ici, à substituer l'air à l'oxygène pour le courant gazeux intérieur, quitte à employer, à la fin, l'oxygène pour la combustion du charbon.

Pour les corps d'une volatilité analogue à celle de l'éther et de l'alcool, et ne laissant pas de charbon, le tube semi-capillaire est remplacé par un tube de verre plein; le courant gazeux intérieur est donc supprimé. On ne chauffe pas la substance. Le rayonnement du platine incandescent suffit à provoquer la lente distillation.

Sous l'influence de la haute température atteinte par la spirale, il y a volatilisation d'un peu de platine, qui vient se déposer, extrêmement divisé, à l'ouverture du tube d'introduction, sur la paroi intérieure du tube AB et sur le tube de porcelaine. La formation de cette pellicule est très favorable pour l'oxydation des vapeurs organiques. Elle ne gêne pas, car on la distingue aisément, au cours de la combustion, du dépôt éventuel de carbone.

La durée de la combustion proprement dite de 0gr.15 environ de matière varie de 15 à 40 minutes, suivant la nature de la substance organique.

Répartition de l'arsenic dans les organes après intoxication aiguë expérimentale par l'atoxyl. — M. SIMONOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1908). — M. Simonot a étudié la question de savoir comment se répartit et dans quel organe se localise l'arsenic dans les cas d'intoxication aiguë par l'atoxyl. Il a, à cet effet, opéré sur un chien pesant 16 kilogr. 932 ; il a injecté à ce chien, après anesthésie par le chloroforme, 20cc. d'une solution d'atoxyl à 15 p. 100 (soit 3gr. d'atoxyl). Avant de faire l'injection, M. Simonot s'était assuré que l'atoxyl administré ne s'était pas dédoublé, et il avait constaté qu'il n'y avait pas eu d'aniline mise en liberté.

Quarante minutes après l'injection, l'animal devint agité ; peu de temps après, se manifesta une tendance à l'assoupissement ; plus tard, des vomissements se produisirent et devinrent de plus

en plus fréquents, jusqu'au moment où le chien succomba, ce qui survint 17 heures après l'injection.

L'urine qu'avait émise le chien et qui avait pu être recueillie fut centrifugée, et l'on constata dans le dépôt la présence de quelques globules rouges de sang et l'absence de cylindres ; l'urine recueillie dans la vessie ne contenait également que des hématies, mais en plus grand nombre que l'urine émise par l'animal avant sa mort.

Dans les cas d'empoisonnement aigu par l'arsenic minéral, l'urine renferme ordinairement de nombreux cylindres.

Les différences qui existent entre l'action de l'arsenic atoxylique et celle de l'arsenic minéral sur les reins ne sont pas moins manifestes lorsqu'on étudie leur répartition dans les divers organes.

Voici les chiffres qu'a trouvés M. Simonot, rapportés à 1 kilogr. d'organe ou à 1 litre de liquide :

Bile.	64	milligr.
Reins	50	—
Poumons	40	—
Foie	36	—
Sang	36	—
Rate	30	—
Intestin	29	—
Pancréas	28	—
Estomac	20	—
Cœur	16	—
Diaphragme	12	—
Os	11,5	—
Vomissements	6,5	—
Muscles	5	—
Cerveau	4	—
Poils avant intoxication. . .	0	—
— après intoxication. . .	3	—

Ces chiffres ont été comparés par M. Simonot aux résultats obtenus avec le procédé cyano-argentimétrique de M. Denigès, et aucune différence n'a été observée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode pour la séparation des terres rares. — M. C. JAMES (*Chemical News*, 1908, p. 205). — Le minerai est décomposé soit par HCl, soit par SO^4H^2, soit par le bisulfate de potasse, soit par la soude caustique ou l'acide fluorhydrique. Lorsqu'on emploie HCl, le produit de l'attaque est évaporé à siccité, pour rendre la silice insoluble ; le résidu sec est chauffé pen-

dant quelques instants avec un peu d'HCl concentré, puis on ajoute de l'eau en assez grande quantité, et l'on filtre. Le filtratum peut être précipité soit par l'acide oxalique, soit par l'oxalate d'ammoniaque ; cependant, comme il contient une certaine portion d'acide minéral libre, l'oxalate d'ammoniaque doit être préféré.

Lorsqu'on a employé SO^4H^2 ou le bisulfate de potasse pour attaquer le minerai, il est nécessaire de traiter le produit de l'attaque par l'eau froide, afin d'obtenir la dissolution des composés en question.

La fusion du minerai avec la soude caustique, suivie d'un traitement par l'eau, laisse les oxydes à l'état insoluble, mais ceux-ci se dissolvent bien dans HCl.

L'acide fluorhydrique décompose beaucoup de minéraux rares, comme les niobates, les tantalates, etc., en donnant des fluorures correspondants, qui sont facilement décomposés par SO^4H^2.

Les solutions chlorhydriques ou sulfuriques de terres rares peuvent être précipitées par l'oxalate d'ammoniaque ou par l'acide oxalique, comme il a été déjà indiqué plus haut.

Ayant obtenu les éléments rares sous la forme d'oxalates, on traite ceux-ci comme suit :

Zirconium et thorium. — Les oxalates de ces composés peuvent être séparés des autres composés en les faisant bouillir avec une solution d'oxalate d'ammoniaque ; le zirconium passe entièrement en solution, et le thorium presque entièrement. Le résidu insoluble est filtré et lavé avec une solution d'oxalate d'ammoniaque.

Si l'on ajoute au filtratum un excès d'HCl, l'oxalate de thorium seul est précipité, tandis que l'oxalate de zirconium reste en solution, grâce à l'acide oxalique libre produit par l'action d'HCl sur l'oxalate d'ammoniaque.

Comme l'oxalate de zirconium est soluble dans un excès d'acide oxalique, ce réactif seul pourra être employé en l'absence du thorium.

Il est nécessaire cependant de faire remarquer que les oxalates de cérium et des terres du groupe de l'yttrium sont un peu solubles dans une solution concentrée et chaude d'oxalate d'ammoniaque et que des proportions variées de ces éléments peuvent entrer en solution.

Néanmoins, le thorium peut être séparé des terres du groupe de l'yttrium qui sont entraînées avec lui par l'action du sulfate double de thorium et de potassium, qui est insoluble dans une solution de sulfate de potassium, tandis que le composé correspondant de l'yttrium est soluble dans ces conditions.

L'oxalate de thorium brut obtenu est transformé en sulfate, et la solution aqueuse froide est agitée avec un excès de sulfate de potassium cristallisé.

Après avoir ainsi éliminé les terres de l'yttrium, celles du cérium sont encore présentes avec le thorium ; on peut faire cette séparation soit par la méthode de Glaser, basée sur la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'acétate d'ammoniaque, soit par la méthode de Wyrouboff et Verneuil, dans laquelle on utilise l'eau oxygénée comme précipitant du thorium.

Dans les essais précédents, il peut se présenter trois cas, suivant la composition des oxalates obtenus, qu'on peut approximativement déterminer par l'examen de la solubilité de leurs sels doubles sodiques ou potassiques dans une solution de sulfate de soude ou de sulfate de potasse : 1° ils contiennent 20 p. 100 ou plus de terres d'yttrium et seulement une trace de thorium ; 2° ils contiennent 20 p. 100 ou plus de terres d'yttrium avec du thorium ; 3° ils contiennent moins de 20 p. 100 de terres d'yttrium.

1° Lorsque les oxalates contiennent 20 p. 100 ou plus de terres de l'yttrium et pratiquement pas de thorium, les oxalates sont transformés en sulfates par traitement avec SO^4H^2 et calcination soigneusement faite jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches ; le résidu est pulvérisé et dissous dans l'*eau glacée*. La solution contenant ainsi les sulfates est agitée avec du sulfate de soude cristallisé, qui précipite le sulfate double de sodium et de cérium.

Une autre méthode plus simple, lorsque les oxydes peuvent se dissoudre dans un acide, consiste à calciner les oxalates et à dissoudre les oxydes obtenus dans HCl ou AzO^3H ; on dilue la solution, et l'on traite celle-ci par le sulfate de soude cristallisé jusqu'à précipitation complète du sulfate double. Cependant, si les oxalates sont riches en cérium, ceux-ci donnent, après calcination, des oxydes qui ne se dissolvent qu'avec la plus grande difficulté dans HCl ou AzO^3H, et, dans ce cas, il vaut mieux traiter les oxalates par SO^4H^2, comme il a été indiqué plus haut. Des soins tout particuliers doivent être pris lorsqu'on traite les solutions nitriques ou chlorhydriques par le sulfate de soude cristallisé, car, si ces solutions sont trop concentrées, certains métaux du groupe de l'yttrium peuvent être également précipités.

Dans ce dernier cas, le précipité est séparé par filtration et lavé avec une solution de sulfate de soude ; il contient principalement du cérium, du lanthane, du praséodyme, du néodyme, du samarium, de l'europium, du gadolinium et quelque peu des terres de l'yttrium, comme le terbium, le dysprosium et l'holmium. Ces sulfates doubles constituent la *fraction A*. Le filtratum, par l'addition d'un excès d'acide oxalique, laisse précipiter les oxalates de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'yttrium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de scandium, avec quelque peu d'oxalates de samarium, d'europium et de gadolinium. Ce précipité constitue la *fraction B*.

2° La composition des oxalates, dans ce cas, est similaire à 1°, la seule différence existant dans la présence du thorium.

La solution des sulfates ou des chlorures est traitée par le sulfate de soude, et les sulfates doubles du groupe du cérium formant la *fraction A* sont filtrés et lavés Comme le sulfate double de thorium et de sodium est un peu soluble dans la solution de sulfate de soude, le filtratum est saturé avec le sulfate de potasse, et le reste de thorium se trouve précipité comme sulfate double de thorium et de potassium. Après avoir séparé celui-ci, le filtratum est traité par un excès d'acide oxalique, le précipité est lavé sur filtre et constitue la *fraction B*.

3° Dans ce troisième et dernier point. les oxalates sont entièrement constitués par le groupe du cérium, et le meilleur traitement à observer est celui qui a été indiqué en 1°.

Cérium et thorium. — Pour séparer le cérium du thorium des éléments constituant la fraction A, le mieux est de traiter la solution nitrique de ceux-ci par un excès d'oxyde de zinc et de permanganate de potasse. Si ces éléments se trouvent à l'état de sulfates doubles insolubles, il faut faire bouillir avec un excès de soude caustique ; les oxydes hydratés produits sont lavés sur un filtre avec de l'eau chaude, puis redissous dans AzO^3H. Lorsqu'on est en présence seulement d oxalates contenant une grande quantité de lanthane, de praséodyme et de néodyme, il suffit de calciner ceux-ci, et les oxydes obtenus se dissolvent facilement dans AzO^3H. Lorsqu'il existe beaucoup de cérium, la calcination des oxalates donnant des oxydes difficilement solubles dans AzO^3H, il est nécessaire de transformer les oxalates en sulfates ; ceux-ci étant dissous, leur solution est versée lentement dans une solution convenablement concentrée et chaude de soude caustique. Les oxydes hydratés des terres rares obtenus dans ces conditions filtrent rapidement, et, après lavage à l'eau chaude, se dissolvent dans AzO^3H.

La solution nitrique obtenue par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est neutralisée et agitée rapidement au moyen d'un petit moteur, et l'on y ajoute un excès d'oxyde de zinc Par addition de permanganate de potasse, le peroxyde de cérium est précipité, et l'addition de ce réactif est continuée jusqu'à ce que le liquide, toujours agité, reste rouge. Cette méthode laisse en solution un peu de cérium, qu'on sépare ultérieurement. Le précipité obtenu dans ces conditions consiste principalement en cérium et manganèse à l'état de peroxydes ; en même temps, il se précipite du thorium et une petite quantité de lanthane, de praséodyme et de néodyme ; il forme la *fraction C*. Le filtratum est saturé avec le sulfate de soude, qui donne un précipité de sulfates doubles avec le lanthane, le praséodyme, le néodyme, etc. Celui-ci, après filtration et lavages avec une solution de sulfate de soude, constitue la *fraction D*. A ce dernier filtratum, qui con-

tient quelques petites quantités des terres du groupe de l'yttrium, on ajoute un excès d'acide oxalique. Les oxalates ainsi obtenus sont réunis avec la *fraction B*.

Thorium. — Le peroxyde de cérium contient de grandes quantités de manganèse, lesquelles peuvent être éliminées en dissolvant les terres dans HCl concentré, puis en précipitant celles-ci par l'addition de sulfate de soude cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de sulfates doubles insolubles. Le liquide est filtré, et le précipité est lavé avec une solution de sulfate de soude. Une portion du thorium reste dans le filtratum, mais celle-ci peut être séparée par l'acide oxalique ou par agitation avec le sulfate de potasse cristallisé.

On fait bouillir le sulfate double de cérium et de sodium avec un excès de soude caustique ; l'oxyde obtenu est lavé sur filtre à l'eau bouillante et redissous dans AzO^3H ; la solution nitrique est neutralisée par l'ammoniaque, puis on ajoute de l'eau oxygénée, et l'on fait bouillir le tout pendant quelques minutes ; un peu du mélange est filtré, et au filtratum on ajoute son volume d'eau oxygénée ; on porte à l'ébullition, pour constater s'il n'y a plus de précipité. Lorsque ce résultat est obtenu, on filtre le précipité, qui est entièrement composé de thorium, tandis que le filtratum est réservé pour la préparation du cérium pur. Le précipité de thorium possède la composition $Th^4O^7Az^2O^5$; il est très impur et peut être coloré en jaune clair ou même en jaune orangé après quelques instants de précipitation.

Il est très important que l'eau oxygénée soit exempte d'acide phosphorique ; car, si elle en contenait, il pourrait se précipiter un phosphate céreux avec le thorium.

L'oxyde de thorium impur obtenu comme plus haut peut être purifié en traitant sa solution nitrique par un excès d'oxalate d'ammoniaque en solution chaude.

Le thorium peut être séparé du cérium par l'action dissolvante de l'acétate d'ammoniaque sur l'oxalate de thorium ; cette méthode est due à Glaser, qui s'exprime comme suit : « La meilleure façon de séparer le thorium consiste à convertir les oxalates en sulfates ; la plus grande partie de l'acide libre est neutralisée par l'ammoniaque ; la solution est portée à l'ébullition, et l'on y ajoute une solution bouillante d'oxalate d'ammoniaque ; au bout d'un temps très court, aussitôt que les oxalates du groupe du cérium se sont formés, et avant que le liquide se soit refroidi, on ajoute une solution d'acétate d'ammoniaque. Lorsque le refroidissement du mélange est complet, tous les métaux du groupe du cérium sont précipités à l'état d'oxalates, tandis que le thorium reste en solution. Après avoir laissé en contact pendant une nuit, les oxalates sont recueillis sur un filtre et forment la *portion F* ; dans le filtratum, on précipite le thorium par l'ammoniaque en excès ; on filtre, et on

« lave le précipité ; tout le thorium précipité forme la *portion E.*
« Un traitement ou deux de cette portion par l'eau oxygénée,
« après l'avoir remise en solution nitrique et neutre, donne un
« oxyde de thorium très pur ». (*A suivre*).

Miel naturel et miel artificiel. — M. FIEHE (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 736). — L'extrait éthéré du miel naturel, traité par une solution de 1 p. 100 de résorcine dans HCl concentré, ne donne aucune coloration ; avec les miels artificiels, on obtient une coloration d'abord rouge-orangé, puis rouge-brique.

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire du ministre de la Justice relative aux mesures d'instruction qui doivent être prises en vue de l'application de la loi sur les fraudes. — La loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles est destinée à sauvegarder tout à la fois la santé publique et la production nationale ; il est donc essentiel d'en assurer la stricte observation, et je ne puis, à cet égard, que vous rappeler les instructions de mes prédécesseurs des 29 septembre et 29 octobre 1906 et 5 mars 1907.

Mais les mesures que cette loi a édictées, en vue d'atteindre plus sûrement et plus efficacement la fraude sous toutes ses formes, ne sauraient dégénérer en une cause de trouble et de vexations pour le commerce honnête et l'industrie loyale ; dès lors, si elles doivent être appliquées avec fermeté et sans aucune défaillance, il importe qu'elles le soient, en même temps, avec tact et discernement.

C'est dans cet esprit qu'il convient d'examiner les diverses difficultés qui sont nées ou qui naîtront de la mise à exécution de la loi du 1er août 1905 et du décret du 31 juillet 1906 et que je me suis efforcé de déterminer les solutions à donner à diverses questions ci-après exposées.

Ces solutions ont été concertées avec M. le ministre de l'Agriculture.

I. — Attributions du procureur de la République.

Le procureur de la République, saisi par le préfet, en vertu de l'article 15 du décret du 31 juillet 1906, d'un rapport par lequel le laboratoire administratif chargé de l'analyse et du triage des échantillons signale une infraction à la loi du 1er août 1905, n'est pas tenu, par cela même, d'exercer des poursuites ; il lui incombe, avant de mettre l'action publique en mouvement, de procéder à un examen personnel, en la forme et au fond, tant du procès-verbal de prélèvement d'échantillons que du rapport du laboratoire.

Il commence par s'assurer que le procès-verval est régulier et que les opérations qui y sont relatées ont été effectuées dans les conditions prescrites par la loi et le règlement d'administration publique.

Il recherche ensuite si les analyses ont été pratiquées conformément aux dispositions réglementaires et si les conclusions du laboratoire sont suffisamment formelles et précises pour servir de base à des poursuites. Au cas où le rapport lui paraît présenter des obscurités, des incertitudes ou des lacunes, il est libre de réclamer un complément de rapport destiné à lui fournir les explications dont il a besoin ; mais il ne doit pas oublier que les analyses confiées au laboratoire de triage n'ont qu'un caractère indicatif et ne constituent pas une véritable expertise.

Il a donc à s'entourer de tous renseignements complémentaires susceptibles de confirmer ou d'infirmer le soupçon de fraude que l'examen sommaire auquel le laboratoire administratif s'est livré a fait naître ; il s'enquerra notamment de l'origine du produit, car, en certains cas, elle sera susceptible d'expliquer par des causes naturelles la composition d'un échantillon qui a été dénoncée comme anormale.

Le procureur de la République peut, en outre, interroger la personne chez laquelle le prélèvement a été opéré et l'inviter à lui fournir ses justifications.

Après avoir ainsi vérifié les pièces qui lui ont été transmises et procédé à une enquête attentive, il classe l'affaire s'il estime que les conditions de forme et de fond nécessaires pour engager des poursuites ne sont pas remplies.

Si, au contraire, il lui paraît que ces conditions se trouvent réunies, il a le choix entre deux modes d'exercice de l'action publique ; en effet, il lui appartient, selon les circonstances, ou bien de requérir du juge d'instruction l'ouverture d'une information préalable ou bien de procéder par voie de citation directe.

La première procédure s'impose lorsque les conclusions du laboratoire sont contestées, car il est indispensable, dans cette hypothèse, de recourir à l'expertise contradictoire.

La seconde est préférable lorsque le propriétaire ou détenteur de la marchandise a renoncé à l'expertise et formellement reconnu sa culpabilité.

Elle a, en effet, le double mérite d'être plus expéditive et moins coûteuse.

II. — Expertise.

1° *Désignation par l'inculpé de son expert.* — L'article 18 du décret du 31 juillet 1906, après avoir institué l'expertise contradictoire à laquelle il doit être procédé par deux experts, dont l'un est désigné par le juge d'instruction et l'autre par la personne contre laquelle l'instruction est ouverte, formule les dispositions suivantes :

« Les experts sont choisis sur les listes spéciales de chimistes « experts, dressées dans chaque ressort par les cours d'appel ou les « tribunaux civils. L'inculpé pourra toutefois choisir son expert sur « les listes dressées par la cour d'appel ou le tribunal civil du ressort « d'où il aura déclaré que provient la marchandise suspecte. »

L'inculpé a toute liberté pour choisir l'un quelconque des experts portés sur les listes spécifiées par l'article 18, mais il n'a pas le droit de désigner un expert en dehors de ces listes.

C'est ce qui ressort des termes mêmes dudit article, et cette conclusion s'impose encore avec plus d'évidence si l'on rapproche l'article 18 de l'article 20, aux termes duquel le tiers expert, qui, en cas de désaccord des experts, doit être désigné soit par les experts, soit par le président du tribunal civil « peut être choisi en dehors des listes officielles ». Ces deux articles s'opposent l'un à l'autre.

Mais j'estime que ce qui n'est pas un droit pour l'inculpé peut lui être concédé par le juge d'instruction.

Il rentre dans les pouvoirs de ce magistrat d'autoriser l'inculpé à choisir son expert en dehors des listes mentionnées à l'article 18.

Afin d'éviter des frais supplémentaires qui ne seraient pas réellement utiles, il refusera cette autorisation si elle lui est demandée sans motif sérieux et par simple caprice ; mais il n'hésitera pas à l'accorder toutes les fois qu'elle sera justifiée par la compétence spéciale ou la notoriété scientifique de l'expert que l'inculpé désire désigner.

Il convient, d'ailleurs, de noter que la liste des chimistes experts dressée pour son ressort par un tribunal n'est pas arrêtée *ne varietur* pour l'année judiciaire en cours ; elle demeure constamment ouverte, et, sur l'initiative du procureur de la République ou du juge d'instruction, elle peut, à tout moment, être complétée au fur et à mesure des nécessités que l'instruction des affaires de fraudes fait apparaître.

2° *Mode de procéder des experts.* — L'article 19 du décret du 31 juillet 1906 porte qu'« aucune méthode officielle n'est imposée aux « experts » et qu'« ils opèrent à leur gré, ensemble ou séparément, « chacun d'eux étant libre d'employer des procédés qui lui paraissent le mieux appropriés ».

Il résulte de ces dispositions que les deux experts désignés comme il est dit à l'article 18, l'un par le juge d'instruction et l'autre par la personne contre laquelle l'instruction est ouverte, sont libres de procéder, soit en commun, soit chacun de son côté, aux analyses, expériences et autres opérations que comporte leur mission technique.

Mais s'ils opèrent séparément, ils ne doivent pas oublier cependant que, pour répondre aux prescriptions formelles de la loi et du règlement d'administration publique, l'expertise doit être contradictoire.

Or, on ne saurait admettre qu'elle présente réellement ce caractère que si les experts, avant d'arrêter leurs conclusions et de déposer leurs rapports, se communiquent et discutent entre eux les résultats de leurs travaux.

Ils pourront ainsi se mettre d'accord ou, s'ils ne parviennent pas à s'entendre, ils seront, du moins, à même de préciser d'une façon claire et nette dans leurs rapports les points sur lesquels ils diffèrent d'avis et les raisons de cette divergence d'opinions. Dans la première hypothèse, la tierce expertise sera évitée et, dans la seconde, la tâche du tiers expert et de la justice sera singulièrement facilitée.

Il importe donc qu'avant toute opération d'expertise le juge d'instruction donne aux experts, à cet égard, les instructions nécessaires

et qu'après le dépôt des rapports il s'assure qu'elles ont été observées. Si elles ne l'ont pas été, il invitera les experts à recommencer leur rapport dans les conditions ci-dessus spécifiées, de manière que leurs conclusions aient un caractère contradictoire.

III. — Tierce expertise.

Aux termes de l'article 20 du décret du 31 juillet 1906, « si les « experts sont en désaccord, ils désignent un tiers expert pour les « départager. A défaut d'entente pour le choix de ce tiers expert, il « est désigné par le président du tribunal civil ».

Bien entendu, il n'y a matière à tierce expertise que si le désaccord des experts porte sur les questions de fait et non sur les questions de droit, car les premières seules sont de leur compétence ; s'ils se prononcent sur les secondes, ils dépassent les limites de leur mandat purement technique, et il n'y a pas à tenir compte des conclusions juridiques qu'ils ont cru devoir formuler. Dès lors que leurs conclusions sur les points de fait sont concordantes, il ne doit pas être procédé à une tierce expertise, qui serait légalement sans objet.

IV. — Inculpation, en cours d'information, du fournisseur de la marchandise. — Mesures d'instruction applicables.

Il peut arriver que le propriétaire ou le détenteur de la marchandise sur laquelle ont été prélevés des échantillons excipe de sa bonne foi en présence des résultats défavorables de l'analyse opérée par le laboratoire administratif et affirme, pour se disculper, que, s'il a été commis une faute, elle est imputable à l'industriel ou au commerçant de qui il tient la marchandise.

Il va de soi que cette simple assertion ne saurait suffire pour que le juge d'instruction inculpe l'industriel ou le commerçant qui est dénoncé comme ayant fourni la marchandise.

Le magistrat instructeur commencera par rechercher si véritablement la marchandise a la provenance indiquée. Si l'affirmative lui paraît démontrée, il aura soin, avant de mettre le fournisseur en cause, de recueillir sur son compte tous renseignements utiles, et même la prudence lui commandera, dans bien des cas, de ne l'inculper qu'après qu'il aura été procédé à l'expertise contradictoire et que celle-ci aura corroboré les résultats de l'analyse opérée par le laboratoire administratif. Il sera, en effet, souvent prématuré d'impliquer le fournisseur dans les poursuites tant que l'existence du délit n'aura pas été confirmée et qu'il ne sera pas établi que la marchandise déclarée suspecte par le laboratoire administratif est effectivement entachée de fraude.

Si le juge d'instruction, après avoir réuni tous les renseignements indispensables, croit devoir donner suite à la dénonciation dont le fournisseur de la marchandise a été l'objet, il sera amené à opérer lui-même ou à faire opérer par commission rogatoire un nouveau prélèvement d'échantillons sur les marchandises similaires qui se trouvent chez le fournisseur ou qui, expédiées par lui, sont encore en cours de route ; c'est ce que, dans la pratique, on appelle un prélèvement d'instruction, par opposition au prélèvement administratif régi par le décret du 31 juillet 1906. Cette mesure permet de procéder à

une comparaison qui s'impose pour déterminer les responsabilités pénales respectivement encourues par le vendeur et l'acheteur de la marchandise déclarée suspecte par le laboratoire.

Le prélèvement d'instruction n'est pas assujetti aux règles spéciales tracées par le décret du 31 juillet 1906 ; il est opéré conformément aux dispositions générales édictées par le Code d'instruction criminelle.

Mais il sera sage d'appliquer par analogie les prescriptions du décret du 31 juillet 1906 relatives au nombre et à la destination des échantillons à prélever.

A la rigueur, le juge d'instruction pourrait se contenter du prélèvement de trois échantillons, qui suffiraient pour que l'expertise contradictoire, telle que l'a voulue la loi du 1er août 1905, pût avoir lieu.

Mais s'il est prélevé un quatrième échantillon, le magistrat instructeur aura le moyen de faire procéder, par un expert qu'il désignera, à une analyse préalable analogue à celle qui est confiée au laboratoire administratif par l'article 12 du décret du 31 juillet 1906, et, selon les résultats de cet examen, l'expertise contradictoire pourra devenir inutile.

Il y a donc avantage à ce que le juge d'instruction suive d'aussi près que possible, en pareille occurrence, les prescriptions du décret du 31 juillet 1906, bien qu'alors elles ne s'imposent pas légalement à lui et qu'il n'ait d'autre obligation que de donner à l'expertise le caractère contradictoire, dont il ne saurait la priver sans se mettre en contradiction avec la loi du 1er août 1905.

Il va de soi que le juge d'instruction, au lieu de procéder ou de faire procéder à un prélèvement d'instruction dans les formes judiciaires, est libre, selon les circonstances, de se borner à provoquer officieusement un prélèvement administratif.

V. — Frais.

Les frais nécessités par les prélèvements administratifs, y compris le remboursement éventuel du prix des échantillons, restent dans tous les cas à la charge de l'administration, qu'il ait été ou non donné une suite judiciaire à ces prélèvements, et ils incombent, selon les espèces, soit au ministère de l'Agriculture (décret du 31 juillet 1906, art. 14), soit au ministère de la Guerre ou de la Marine (décret du 5 juin 1908, art. 7).

Quant aux frais afférents aux prélèvements d'instruction et aux expertises, ils sont acquittés et recouvrés conformément aux règles du droit commun en matière de dépens.

Les instructions qui précèdent sont destinées à guider vos substituts et les juges d'instruction dans la solution des questions d'ordre judiciaire que soulève l'application de la législation sur les fraudes. Je n'ai pas eu la prétention d'envisager toutes les difficultés qui peuvent se présenter, mais il appartiendra aux magistrats du parquet et de l'instruction de résoudre celles sur lesquelles je ne me suis pas expliqué, en s'inspirant des considérations fondamentales qui sont exposées au début de cette circulaire ; ils s'appliqueront, comme j'y ai tâché moi-même, à sauvegarder à la fois les intérêts de la répression et ceux de la défense.

Je suis, d'ailleurs, tout disposé à compléter mes instructions sur les points que, spontanément ou à la demande de vos substituts ou des juges d'instruction, vous croirez devoir signaler à mon attention.

Je vous prie de m'accuser réception de la présente circulaire, dont je vous transmets des exemplaires en nombre suffisant pour que vous puissiez la communiquer aux chefs de parquet et aux juges d'instruction de votre ressort.

Le garde des sceaux,
ministre de la Justice et des Cultes,
A. BRIAND.

Cours du Conservatoire des arts et métiers. — Nous publions ci-dessous la liste des différents cours publics et gratuits du Conservatoire des arts et métiers pour l'année 1908-1909, ainsi que les jours et heures de ces divers cours, avec l'indication de l'amphithéâtre dans lequel ils ont lieu.

Géométrie appliquee aux arts. — M. R. Bricard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Mécanique. — M. Carlo Bourlet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

Machines. — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

Electricité industrielle. — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

Métallurgie et travail des métaux. — M. Léon Guillet, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Job, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schlœsing père, professeur ; M. Schlœsing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie industrielle. — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie appliquée aux industries des matières colorantes, blanchiment, teinture, impressions et apprêts (Chaire fondée par la ville de Paris). — M. Rosenstiehl, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie. — M. Verneuil, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h du soir. — Amphithéâtre B.

Filature et tissage. — M. Imbs, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

Constructions civiles. — M. Pillet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Ampithéâtre B.

Art appliqué aux métiers. — M. L. Magne, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Agriculture. — M. Grandeau. professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Salle D.

Economie politique et législation industrielle. — M. Levasseur, professeur ; M. Deschamps, suppléant. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

Economie industrielle et statistique. — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabilleau, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Salle D.

Associations ouvrières (Chaire fondée par la ville de Paris). — M. E. Fournière, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Salle D.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. — Les samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Droit commercial. — M. E. Alglave, chargé de cours. — Les mercredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Hygiène industrielle. — M. Heim, chargé de cours. — Les mercredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3e.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5e.

CHIMISTE diplômé de l'Institut de chimie appliquée demande situation dans un laboratoire. — S'adresser au bureau des ***Annales de chimie analytique***, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales G. M.

A VENDRE d'occasion 3 boites de poids de précision de 25, 20, 10, 5, 2 et 1 gr., avec division du gramme en platine.

1 boite de poids de précision depuis 500 gr., avec division du gramme en platine.

50 gr. d'acide osmique en tubes scellés de 1 gr.

Plusieurs objectifs à immersion 1/12 et 1/13.

1 palmer d'épaisseur de 60 millimètres, donnant le centième de millimètre. — S'adresser à M. GUÉRIN, 2, rue Boulard, Paris XIVe.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage simultané des sulfates, de l'acidité totale et des matières tannantes dans le vin,

Par MM. Paul Dutoit et Marcel Duboux.

Principe de la méthode. — Cette méthode de dosage repose sur la détermination de la conductibilité électrique du vin au fur et à mesure de sa neutralisation par la baryte N/4.

Nous avons indiqué, dans un travail précédent (1), que la variation de conductibilité pendant la neutralisation a l'allure caractéristique représentée par la fig. 1.

Le premier point d'inflexion B est dû à la précipitation des sulfates. En effet, les deux ions contenus dans la solution de baryte sont éliminés : l'un, l'ion Ba, est entré dans la combinaison $BaSO^4$; l'autre, l'ion OH, a formé de l'eau avec les ions H des acides du vin. L'addition de baryte au vin doit diminuer la conductibilité, puisqu'elle n'introduit pas de nouveaux ions dans la solution et qu'elle provoque, au contraire, l'élimination des ions SO^4 qui y existaient.

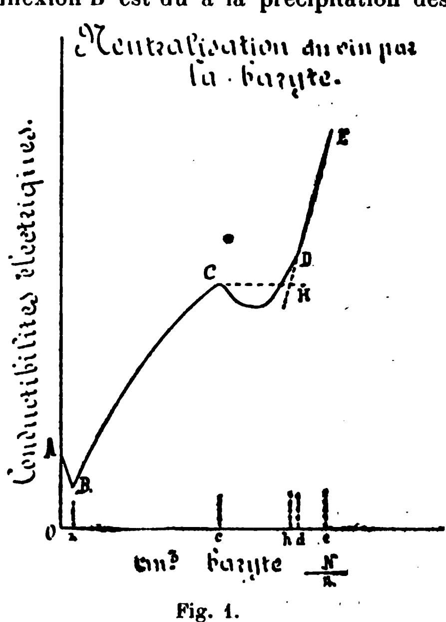


Fig. 1.

Lorsque les sulfates sont entièrement précipités, la conductibilité augmente par addition de baryte, car on introduit dans le vin des sels de baryum plus dissociés que les acides qui leur ont donné naissance (acides succinique, malique, acétique, tartrate acide de potasse, etc.). L'abcisse Ob représente donc la quantité de baryte nécessaire pour précipiter les sulfates.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 417.

Le maximum de conductibilité, au point C, se produit lorsque la concentration des ions H est de 10^{-7}. Cela a été également établi dans le travail déjà mentionné. On sait que le virage du tournesol, suivi par les essais à la touche, se fait à cette même concentration d'ions H. L'acidité totale est donc bien représentée par la longueur Oc.

Nous avons également montré que la diminution de conductibilité qu'on observe à partir du point C est dûe, non pas à la précipitation d'un sel insoluble, mais à la floculation de substances par elles-mêmes non conductrices (tannins, matières colorantes, etc.). Le floculat absorbe une partie des sels en solution, ainsi que la baryte, et cette absorption a pour résultat la diminution de la conductibilité.

Les équilibres d'absorption qui interviennent dans les phénomènes de floculation dépendent de plusieurs facteurs encore mal connus, dont un des plus importants est la manière d'ajouter le réactif qui flocule. Dans le cas particulier, le réactif est la baryte. Suivant que l'addition a lieu par doses massives ou par petites quantités à la fois, la floculation et, par conséquent, la forme de la courbe à partir du point C est différente.

L'expérience nous a montré que la floculation est toujours terminée avant le point D. A partir de ce point, la courbe reprend aussi une allure régulière, qui ne dépend plus de la manière dont la baryte est ajoutée.

Pour calculer, d'après les variations de conductibilité, la quantité de matières tannantes qui floculent, il fallait donc n'utiliser que des valeurs bien définies et qui ne fussent pas influencées par les conditions de l'expérience. Les théories actuelles ne permettant pas de faire ce calcul sans de nombreuses hypothèses accessoires, nous avons estimé préférable de le remplacer par des expériences directes.

Nous avons ajouté des quantités croissantes de tannin à un même vin et déterminé chaque fois la courbe de neutralisation. L'examen de ces courbes a montré qu'il y a une certaine proportionnalité entre la longueur CH et la quantité de tannin :

Tannin ajouté	CH (en cc. de baryte N/4
—	—
0,00	6,0
0,05	8,0
0,10	9,1
0,15	10,0
0,20	12,4

Nous avons cherché à fixer, aussi exactement que possible, par quel facteur il faut multiplier CH pour obtenir les matières tannantes.

1cc. de baryte N/4 correspond approximativement à 0gr.032 de tannin. Il suffit donc de multiplier CH par ce facteur 0gr.032 pour obtenir les matières tannantes du vin.

Ce dosage est moins précis que celui des sulfates et de l'acidité, d'abord parce qu'il ne repose pas sur les mêmes bases théoriques, ensuite parce que l'expérience elle même est plus délicate.

Mode opératoire. — La détermination des conductibilités, par la méthode Kohlrausch, est une opération actuellement trop connue pour qu'il soit nécessaire de la décrire. On trouve dans le commerce des résistances de comparaison, des ponts, des bobines d'induction, etc., qui ne laissent rien à désirer. La précision des mesures dépend surtout du choix de la bobine ; celles que nous utilisons sont munies d'un petit rhéostat qui permet de maintenir l'intensité du bruit constante, quelle que soit la résistance à déterminer. Elles proviennent de la maison Köhler, de Leipzig.

Le type de cuve qui nous a paru le plus avantageux est représenté par la figure 2. La contenance totale de la cuve est de 90cc. environ, et le volume de liquide nécessaire pour que les électrodes soient entièrement recouvertes est, au plus, de 50cc. Le thermomètre, rodé, a un petit réservoir à parois minces. Il est divisé en 1/5 de degré de 15° à 30°. Un thermomètre paresseux allongerait considérablement les opérations.

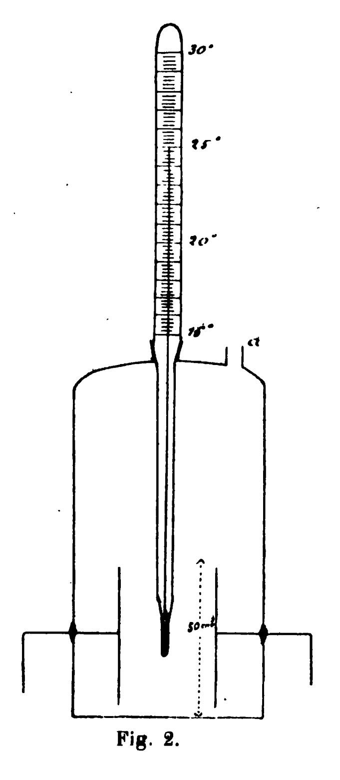


Fig. 2.

Les électrodes sont formées par deux lames de platine de 0mm.3 d'épaisseur et de 10 cm² de surface, recouvertes de noir de platine par le procédé courant. Après chaque opération, il convient de laver la cuve avec une solution dilué d'HCl, afin d'enlever les traces de substances colloïdales du vin qui sont absorbées et retenues énergiquement par le noir de platine. Lorsque, malgré

cela, les minima deviennent indistincts, il faut platiner à nouveau.

Il convient de faire les mesures à une température légèrement supérieure à celle de la chambre (25° par exemple). On maintient facilement le liquide à cette température constante, en réchauffant la cuve avec la main ; on évite ainsi l'emploi d'un thermostat.

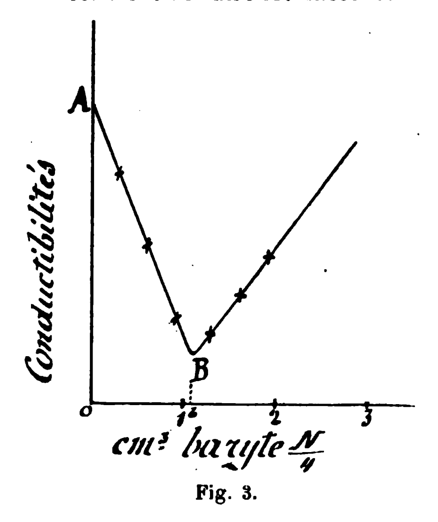


Fig. 3.

On verse dans la cuve 50 cc. de vin, qu'on porte rapidement à la température de 25°, et l'on note la conductibilité ; on introduit par l'ouverture A, munie d'un bouchon, la solution de baryte N/4 par petites portions ; après chaque addition, on agite la cuve en la renversant ; on vérifie la température, et l'on prend la conductibilité. Il faut une vingtaine de ces déterminations pour établir la courbe de neutralisation.

Pour les déterminations qui servent à fixer la partie AB de la courbe, on ajoute l'alcali par petites quantités de 0cc.3, et six additions suffisent, en général, pour que le premier point d'inflexion B soit bien déterminé (fig. 3).

De B en C, la courbe ne présente pas de point d'inflexion ; on peut ajouter l'alcali par 3 à 5 cc. à la fois. A partir de C, l'addition se fait centimètre cube par centimètre cube.

Il en résulte qu'il y a avantage à se servir de deux burettes, dont l'une (fig. 4), d'une contenance de 2 cc., divisée en dixièmes de cc., sert jusqu'à ce que le minimum B soit dépassé ; l'autre est une burette ordinaire de 50 cc., divisée en dixièmes.

Fig. 4.

Les difficultés qu'on rencontre dans la détermination des conductibilités proviennent des pointés (détermination du minimum) ; ceux-ci sont, en général, très nets jusqu'au point C. A partir de là, ils sont moins bons, et il faut un certain entraînement pour les déterminer exactement. Mais c'est aussi dans cette partie de la courbe que les erreurs d'expérience ont le moins d'importance.

Une cause d'erreur qu'on rencontre en analysant les vins nouveaux réside dans les variations brusques et irrégulières de la conductibilité, au début de la courbe de neutralisation. Afin d'y remédier, il est nécessaire de répéter deux ou trois fois chaque mesure de conductibilité, et, s'il y a des différences, de choisir la valeur la plus élevée. Lorsque le minimum B, dû aux sulfates, est dépassé, ces variations de conductibilité n'affectent plus la forme de la courbe.

Voici, à titre d'exemple, le détail d'une opération :

50cc. de vin blanc de Lavaux (1905).

cc. de baryte.	Conductibilités (1).	Observations.
0,0	0,0213	A. précipitation des sulfates.
0,3	209	»
0,6	205	»
0,9	201	»
1,2	199	B. précipitation terminée.
1,5	201	. . . . . .
1,8	203	. . . . . .
5	231	. . . . . .
10	264	. . . . . .
15	293	. . . . . .
19	314	Le précipité a tendance
20	318	à se former
21	316	C. floculation abondante.
22	310	»
23	»	»
24	»	»
25	315	floculation terminée.
26	323	. . . . . .
27	334	. . . . . .
28	351	D . . . . .
29	373	. . . . . .
30	395	E

(1) En unités arbitraires.

Pour construire le graphique, on porte en abcisses les cc. de baryte et en ordonnées les conductibilités, de préférence à une échelle toujours la même, afin de faciliter les comparaisons. (Comme la distance AB est petite, il est préférable de construire un graphique spécial pour cette partie de la courbe (fig. 3). L'exactitude du dosage des sulfates dépend, en effet, de la précision avec laquelle la longueur OB est déterminée.

Les graphiques 1 et 3 représentent l'expérience dont le détail est donné ci-dessus. Ils indiquent que le premier minimum s'est produit après addition de 1cc.15 de baryte N/4. La quantité de sulfates existant dans le vin sera donc de :

$$1,15 \times 0,435 = 0gr.500 \text{ de } K^2SO^4 \text{ par litre.}$$

Le maximum de conductibilité (point C) s'est produit après addition de 20cc.4 de baryte N/4. L'acidité du vin est par conséquent de :

$$20,4 \times 0,375 = 7gr.68 \text{ d'acide tartrique par litre.}$$

Enfin CH = 6cc.2. La quantité de matières tannantes est donc de :

$$6,2 \times 0,64 = 3gr.96 \text{ de matières tannantes par litre.}$$

Les chiffres 0,435, 0,375, 0,64 sont les facteurs par lesquels il faut multiplier les longueurs OB, OC et CH, pour obtenir les sulfates, l'acidité totale et les matières tannantes.

L'opération totale s'effectue aisément, avec un peu d'habileté, en moins d'une heure.

Résultats obtenus. — Afin d'établir la valeur de la méthode des conductibilités, nous avons comparé les résultats qu'elle fournit avec ceux qu'on obtient par les procédés chimiques usuels.

Sulfates. — Le dosage des sulfates a été effectué par voie gravimétrique. Le précipité de sulfate de baryum retient énergiquement la matière colorante du vin. Un lavage prolongé, d'autre part, entraîne toujours un peu du précipité. Lorsqu'il y avait discordance entre le dosage chimique et le dosage physicochimique, de nouvelles analyses ont montré que l'erreur provenait de la détermination gravimétrique. Il est, du reste, difficile de faire une erreur avec la méthode des conductibilités. Si l'une des cinq déterminations qui sert à fixer la quantité des sulfates (fig. 3) est entachée d'une erreur d'expérience ou de transcription, on s'en aperçoit immédiatement en faisant le graphique, et l'on ne tient pas compte de cette valeur.

Le tableau suivant contient les résultats de quelques analyses comparatives :

Nature du vin.	Sulfates en grammes de K^2SO^4.	
	Gravimétrie.	Conductibilités.
Lavaux blanc 1884. .	0,48	0,49
» 1898. .	0,63	0,62
» 1906. .	0,61	0,60
Lavaux rouge 1906. .	0,53	0,51
Dôle 1893	0,43	0,42
Vin plâtré	2,48	2.46

Acidité totale. — La détermination de l'acidité par volumétrie a été effectuée avec le tournesol comme indicateur (essais à la touche). On sait combien les résultats varient d'un opérateur à l'autre ; cette difficulté est si connue des chimistes que plusieurs préfèrent utiliser le tournesol en solution, la phénolphtaléine ou même la matière colorante naturelle du vin. Chacun de ces indicateurs conduit alors à des résultats différents : nous en avons donné la cause dans un travail précédent.

La concordance des chiffres du tableau ci-dessus ne doit pas faire illusion sur la valeur des essais à la touche, qui ne sont précis qu'après un long apprentissage, et qui dépendent toujours de l'observateur.

Nature du vin.	Acidité en grammes d'acide tartrique.	
	Tournesol.	Conductibilités.
Lavaux blanc 1884. .	5,75	5,77
» 1898. .	4,80	4,55
» 1905. .	7,70	7,68
» 1906. .	4.27	4,12
» 1907. .	5,25	5,18
Lavaux rouge 1900. .	5.85	5,77
» 1906. .	5,77	5,63
Dôle 1893	6,83	6,94

Matières tannantes. — Le dosage de ces substances en fausse solution n'avait pas été effectué jusqu'ici. La seule méthode courante consiste à floculer les tannins par un sel de zinc (Barillot) ou de fer (Arami) en solution ammoniacale, et à titrer le tannin par le permanganate de potasse, après redissolution du précipité. La quantité de tannin ainsi obtenue ne présente aucun rapport avec la quantité de matières floculées par la baryte. Une partie seulement de ces matières est dosée par le permanganate de potasse. La différence est surtout sensible lorsqu'on opère sur des vins blancs ; dans ce cas, le dosage au permanganate de potasse

n'indique que 0gr.1 à 0gr.2 par litre, au lieu des chiffres du tableau suivant. Même pour les vins rouges, la méthode chimique n'indique que 1 à 2 gr. par litre.

Nature du vin.	Matières tannantes en grammes. Conductibilités.
Lavaux blanc 1884. .	4,4
» 1898. .	3,2
» 1905.	4,0
» 1906. .	2,6
» 1907. .	2,6—5
Lavaux rouge 1900. .	5,8
» 1906. .	4,5
» 1907. .	3,7—5,4
Dôle 1893	3,2

Nous rappelons que ces chiffres présentent encore quelque incertitude et pourront être modifiés par la suite, soit qu'on change le facteur 0,032, soit qu'on trouve une méthode plus rationnelle pour déduire la quantité de matières tannantes à partir de la courbe d'absorption.

La quantité de matières tannantes contenues dans un vin normal est de 2,5 à 6 gr. par litre. Ces chiffres représentent les valeurs extrêmes obtenues dans une cinquantaine de vins vaudois, blancs et rouges, d'années différentes (1).

En résumé, il résulte de ce qui précède que, par la méthode des conductibilités :

1° Le dosage des sulfates est aussi exact, sinon davantage, que par gravimétrie ;

2° Le dosage de l'acidité totale est beaucoup plus précis que par acidimétrie. Il donne des résultats toujours comparables, puisqu'il détermine exactement le moment où la concentration des ions H dans le vin devient 10^{-7};

3° Le dosage des matières tannantes est une opération nouvelle ;

4° La courbe qui représente les variations de conductibilité du vin, au fur et à mesure de sa neutralisation, a toujours la même allure caractéristique lorsqu'il s'agit d'un vin naturel.

Lausanne, *Laboratoire de chimie physique de l'Université.*

(1) Nous tenons à remercier ici M. le docteur Porchet, de la Station viticole, qui a bien voulu mettre un grand nombre d'échantillons à notre disposition.

Caractérisation du mouillage du lait au moyen du réfractomètre,

Par M. le Dr Ackermann, chimiste cantonal à Genève.

Dans une communication faite en 1905 à la Société suisse des chimistes-analystes, j'ai démontré que la préparation du sérum de lait destiné à l'essai réfractométrique au moyen de l'appareil de Zeiss devait être transformée de manière à obtenir toujours un sérum semblable et comparable. J'ai, en outre, fait observer que cet essai ne peut avoir de valeur réelle que lorsque la préparation du sérum d'un grand nombre de laits peut être faite en un temps court, de telle sorte qu'on puisse procéder rapidement, au moyen du réfractomètre, à un triage des différents échantillons ; il ne reste alors à soumettre à une étude plus approfondie que les échantillons suspects.

Depuis longtemps déjà, on a préparé de diverses manières le sérum destiné à la caractérisation du mouillage du lait, soit par le poids spécifique, soit par la présence des nitrates.

Il faut remarquer, tout d'abord, qu'il y a deux sortes de sérum : ceux qui contiennent de l'albumine et ceux qui en sont exempts. Au premier genre appartiennent les sérums obtenus par coagulation spontanée du lait et ceux produits en ajoutant au lait de l'acide acétique et en chauffant à une température telle que l'albumine reste en solution.

Tandis que le procédé fort long de la coagulation spontanée donne le plus souvent un sérum filtrant assez rapidement et relativement limpide, on n'obtient guère, par le procédé rapide à l'acide acétique, que des solutions toujours troubles et d'une filtration lente, fort peu appropriées à des déterminations réfractométriques.

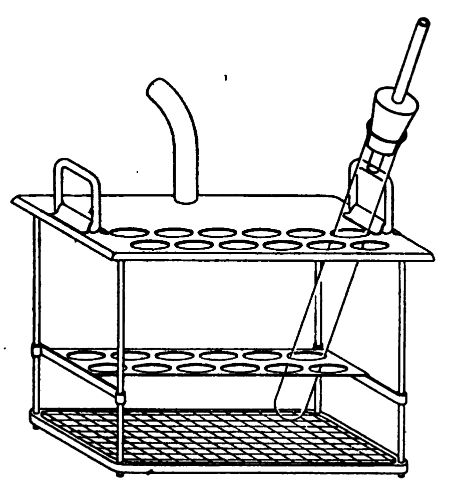
Les sérums sans albumine, qu'on prépare en faisant bouillir le lait avec du chlorure de calcium, sont, pour la plupart, limpides et se prêtent très bien à la mesure de l'indice de réfraction.

A ce propos, nous citerons les travaux de Villiers et Bertault, Matthes et Muller, Ripper, ainsi que celui de Utz, qui a employé avec succès la précipitation par la présure.

Dans les déterminations réfractométriques, il est évidemment très important de savoir de quelle espèce est le liquide obtenu par rapport à la quantité des éléments restés en solution. Nous sommes convaincu qu'on ne peut avoir des sérums absolument comparables que par une précipitation complète des albumines du lait.

Pour exécuter simultanément une série d'analyses, nous avons fait construire une cuve avec un support pour éprouvettes.

L'appareil (1) se compose d'un bain-marie de forme rectangulaire et d'un support pour 12 ou 24 tubes. On introduit dans chaque tube 30 cc. du lait à analyser et 0 cc. 25 de solution de chlorure de calcium (la solution que nous employons a une densité de 1.1375 ; elle doit, diluée au dixième, et à 17°5, avoir une réfraction de 26°0 au réfractomètre à immersion de Zeiss); on agite alors vigoureusement ; on adapte les réfrigérants fermés d'un bouchon traversé par un simple tube de verre épais de 22 centim. de longueur, et l'on plonge le support contenant les tubes dans le bain-marie bouillant fortement. Pour obtenir un sérum convenable, il est nécessaire que l'ébullition ne soit arrêtée que pendant un instant très court. C'est dans ce but qu'il faut se servir d'un fort réchaud à gaz (nous employons un brûleur Fletscher) ; une ébullition de 15 minutes suffit ; on plonge alors le support dans un récipient d'eau froide ; la température de l'eau est portée, après quelque temps, à 17°,5. La petite quantité d'eau condensée qui s'est rassemblée dans la partie supérieure du tube à coagulation est réunie au sérum en renversant doucement l'éprouvette sans secouer. On peut alors verser le sérum dans de petits verres et procéder à la détermination de la réfraction. Il n'est pas nécessaire de filtrer.



Le bain-marie doit être rempli jusqu'à 4 cent. du bord, et les tubes doivent être en verre mince.

Dans ce procédé, l'addition de chlorure de calcium est si faible que son influence sur la réfraction est négligeable. Le mécanisme de la réaction au point de vue quantitatif nous est inconnu, car nous n'avons pas déterminé quelle est la proportion de chlorure de calcium qui reste en solution. Ce n'est du reste pas d'une bien grande importance, car il ne s'agit ici que de chiffres comparables et non de valeurs absolues.

(1) Construit par M. Franz Hugershoff, à Leipzig.

Pour rechercher la valeur de cette méthode, nous l'avons appliquée aux essais journaliers du contrôle des laits et nous disposons aujourd'hui des résultats de plus de 2.800 analyses. Pour des laits normaux, non falsifiés, nous avons toujours obtenu des chiffres constants, oscillant entre 38°5 et 40°5 du réfractomètre à immersion de Zeiss.

Le tableau suivant montre l'influence qu'exerce l'addition d'eau au lait sur les chiffres obtenus :

		Indications du réfractomètre.	Différence.
		—	—
Lait pur	. . . .	39°0	—
Lait additionné de	5 cc. d'eau p. 100	37°7	1°3
	10 — —	36°7	2°3
	15 — —	35°7	3°3
	20 — —	34°8	4°2
	25 — —	34°0	5°0
	30 — —	33°3	5°7
	35 — —	32°6	6°4
	40 — —	32°0	7°0
	45 — —	31°4	7°6
	50 — —	30°9	8°1

Ces chiffres montrent la sensibilité de la méthode. Comme la préparation du sérum n'offre pas la moindre difficulté et peut être faite sans perte de temps (ce même sérum sert aussi à la recherche des nitrates), et comme, d'autre part, l'indice de réfraction peut être mesuré non-seulement par le réfractomètre à immersion, mais aussi par le réfractomètre pour beurre de Wollny, il serait à désirer que, dans d'autres laboratoires où ces instruments existent et où le contrôle du lait est fait en grand, on mît à l'épreuve cette méthode pour des séries d'analyses. On pourrait ainsi établir des chiffres limites ; nous recevrons avec reconnaissance toutes les communications qu'on voudrait bien nous faire à ce sujet.

Nous nous réservons de rechercher s'il serait possible d'employer le sérum obtenu par notre méthode pour la détermination du poids spécifique.

Examen microscopique des poudres de cacao et des chocolats,

Par M. Eug. Collin.

Les poudres de cacao et les chocolats doivent être préparés avec les cotylédons de la graine de cacao débarrassée de la coque (*tégument séminal*) et du germe (*radicule*).

Quels que soient les soins apportés à la décortication et au dégermage des graines, il est impossible de les débarrasser absolument de leur tégument et de n'y pas laisser quelques germes ; aussi trouve-t-on toujours, dans les poudres de cacao et dans les chocolats les plus purs, une très minime proportion de coque et de radicule.

Pour apprécier la pureté de ces produits, il est nécessaire de bien connaître la structure très complexe de la graine de cacao et de se rendre compte de l'effet de la pulvérisation sur la coque, la radicule et les cotylédons, qui sont les trois éléments qu'on retrouve normalement dans tous les cacaos et chocolats.

Les cotylédons, qui forment la presque totalité des produits sortant des grandes maisons qui ont attaché leur nom à l'industrie du chocolat, sont constitués par un tissu assez homogène, renfermant une grande proportion de graisse, un amidon possédant des caractères spéciaux, un pigment localisé dans quelques cellules seulement et une matière albuminoïde. Ce tissu est tellement friable qu'il se laisse désagréger facilement sous les dents ; sous l'action prolongée des meules, il se réduit en poudre extrêmement fine.

La mince pellicule appelée *tégument argentin*, qui recouvre les cotylédons de cacao et pénètre dans leurs replis, ne se retrouve que rarement dans les cacaos et dans les chocolats ; eu égard à sa ténuité, elle est enlevée presque en totalité par les aspirateurs au moment de la contusion des graines et constitue, avec les minces débris de celles-ci, un résidu industriel connu commercialement sous le nom de *soufflures de cacao.*

Les coques de cacao sont formées d'un tissu spongieux, très riche en mucilage. Les éléments qui les constituent varient extraordinairement dans leur forme, leur disposition et leur dimension ; ils ne contiennent pas d'amidon, mais ils sont incrustés d'une matière colorante très intense. A cause de leur nature spongieuse, les coques offrent une certaine résistance à l'action des meules, qui ne peuvent les réduire qu'en poudre grossière ou demi fine.

Les germes, plus durs et plus résistants, sont également très riches en matière colorante ; leurs cellules sont gorgées d'amidon, d'un pigment très coloré, et renferment une petite quantité de matière grasse ; ils se pulvérisent plus facilement que les coques, mais moins facilement que les cotylédons ; leur poudre est toujours légèrement grumeleuse.

Les poudres de cacao et les chocolats destinés à être examinés au microscope doivent avoir été préalablement privés de leur

matière grasse au moyen de l'éther sulfurique ou de l'éther de pétrole.

Si l'on examine une faible quantité de ces produits, commercialement purs, après les avoir dégraissés et simplement délayés dans l'eau glycérinée, on constate qu'ils sont formés d'une multitude de petits grains d'amidon simples et composés, qui sont parfois isolés, plus souvent entourés d'une matière amorphe de couleur brun clair, tantôt pulvérulente, tantôt disposée en masses plus ou moins volumineuses. Cette matière représente le principe azoté qui accompagne l'amidon dans les cellules des cotylédons et dans les parois colorées de ces cellules réduites en poudre impalpable. A côté de ces éléments, qui constituent la majeure partie des chocolats et cacaos, on trouve des débris organisés dont les cellules, très régulières, contiennent des granulations brunes insolubles dans la potasse. Outre ces débris assez rares et faiblement colorés, représentant l'épiderme des cotylédons, on observe une plus grande proportion de fragments de la coque, assez volumineux, très fortement colorés en brun, difficiles à désagréger et parfois accompagnés de petites cellules scléreuses, très régulièrement polygonales, dont les parois sont droites, épaisses, incolores et non ponctuées. Ce sont les seuls éléments sclérifiés qui peuvent se retrouver normalement dans les cacaos et les chocolats.

La matière colorante qui est localisée dans les coques et les germes de cacao est tellement intense qu'elle masque tous les détails de leur structure, rend souvent leur distinction assez difficile et permet de les confondre avec toute autre matière qui aurait pu être ajoutée aux cacaos ou aux chocolats dans un but frauduleux.

Pour faciliter cette détermination, nous avons imaginé un procédé extrêmement pratique, qui, entre autres avantages, offre celui de fournir rapidement des indications assez nettes sur la pureté des cacaos et des chocolats et d'apprécier très nettement la nature et la forme de leurs éléments constituants. Ce procédé consiste tout simplement à décolorer ces produits dégraissés au moyen de l'eau de Javel ou de la liqueur de Labarraque.

On place dans un vase de verre à fond plat 1 ou 2gr. de cacao ou de chocolat dégraissé, qu'on arrose d'une petite quantité de liqueur de Labarraque; on agite avec une baguette de verre ou mieux avec le doigt pour bien délayer la poudre et faciliter l'action de la solution chlorée; on ajoute alors 60 à 80gr. de cette solution, et l'on agite de temps à autre; assez lente avec les solutions officinales d'hypochlorite, la décoloration s'effectue plus

rapidement avec les eaux de Javel du commerce, qu'il faut toutefois étendre d'eau. Lorsque la poudre est devenue blanche ou cesse de se décolorer, on décante la solution chlorée avec soin ; on lave le dépôt pulvérulent à plusieurs reprises avec l'eau distillée, en ne conservant au-dessus de lui qu'une faible proportion de liquide.

En examinant le contenu du vase de bas en haut, par transparence ou au-dessus d'un papier noir, on peut déjà recueillir certaines indications précieuses concernant la pureté du produit examiné, en se basant sur ce fait que les poudres de cacao et les chocolats absolument purs et privés de toute trace de germe ou de coque donnent, après décoloration, une poudre blanche très fine et très homogène et que la présence de débris de germe ou de coque se traduit par l'apparition, dans la masse liquide, de grumeaux blancs ou transparents qui sont très visibles à l'œil nu.

Les poudres de cacao et les chocolats sont d'autant plus purs qu'ils renferment moins de ces grumeaux.

Pour opérer l'examen microscopique, on mélange, en l'agitant, le dépôt pulvérulent et l'eau qui le surnage ; on verse une vingtaine de gouttes du mélange sur une lame porte-objet ; on incline celle-ci afin de laisser écouler l'excédent de liquide, qu'on reçoit dans le vase d'où il a été tiré ; on examine par transparence la nature du dépôt qui s'est produit sur la lame de verre, afin de s'assurer si elle contient des grumeaux ; on rassemble sur le milieu de la lame le dépôt avec ses grumeaux, qu'on recouvre d'une lamelle mince ; on observe ensuite la préparation au grossissement de 120 diamètres, qu'on utilise comme chercheur, puis au grossissement de 300 diamètres pour étudier la structure de tous les éléments normaux et anormaux, pulvérulents et organisés.

Les cotylédons sont représentés, dans les poudres de cacao et les chocolats décolorés, par la poudre impalpable que laissent sur les lames de verre les gouttes de liquide qu'on y a versées. Ce dépôt est essentiellement constitué par l'amidon, la matière albuminoïde, les fragments très tenus des cellules dilacérées et par de rares débris organisés. De ces éléments, l'amidon est le plus intéressant : il joue un rôle essentiel dans l'analyse des cacaos et des chocolats. Il se présente en grains simples, arrondis, mesurant de 4 à 8 μ et en grains composés qui sont formés le plus souvent de 3 à 4, mais parfois aussi de 4 à 10 granules diversement disposés. Ces granules dégagrégés sont moins réguliers que les grains simples ; tous sont pourvus d'un hile très apparent. Le contour des grains simples et des grains composés

d'amidon est très net dans les cacaos et chocolats modérément torréfiés ; dans les cacaos traités par le carbonate de potasse ou

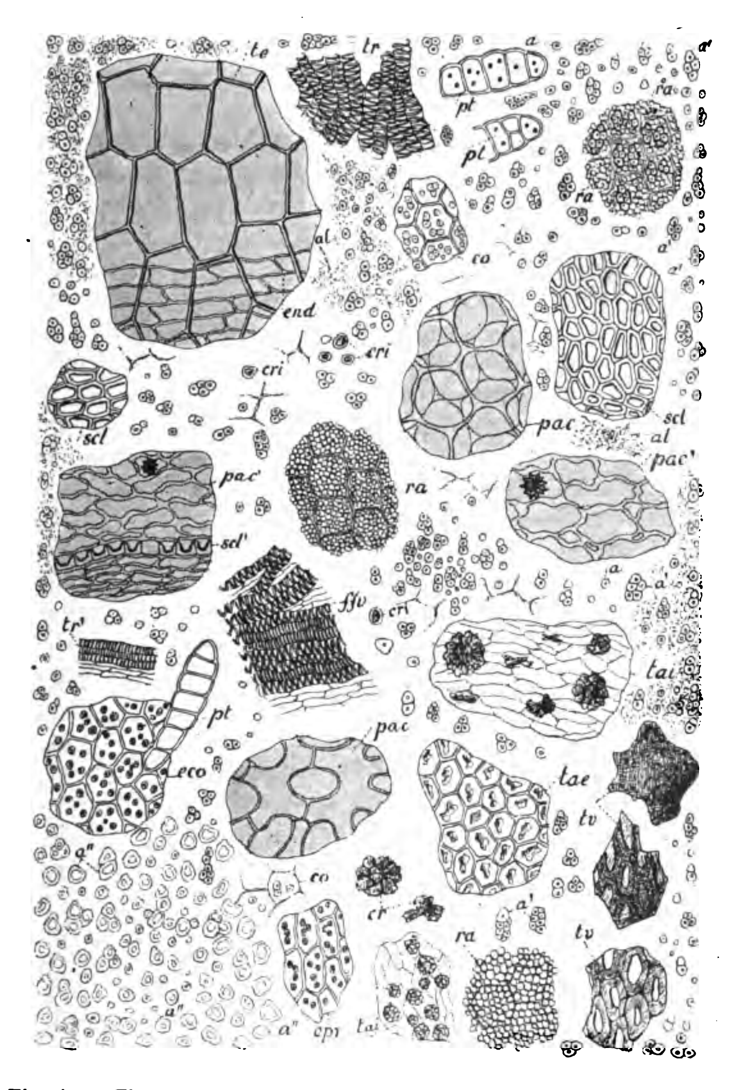


Fig. 1. — Eléments anatomiques des poudres de cacao et des chocolats. — *a*, amidon en grains simples ; — *a'*, amidon en grains composés ; — *a''*, amidon des cacaos solubilisés ; — *al*, aleurone : — *co*, débris des cotylédons ; — *cr*, cristaux du tégument argentin ; — *cri*, cristalloïdes ; — *eco*, épiderme des cotylédons ; — *end*, endocarpe ; — *epi*, épiderme de la radicule ; — *pac*, parenchyme de la coque ; — *pt*, poils tecteurs ; — *ra*, débris du germe ; — *scl*, cellules scléreuses de la coque : — *tc*, épiderme de la coque ; — *tv*, tégument de la graine de vanille.

la vapeur d'eau sous pression dans le but de les rendre *solubles*, la plupart des grains sont gonflés, parfois déformés, et leur hile est toujours bien plus large que celui des grains d'amidon provenant de cacaos modérément torréfiés. Les grains simples et composés de l'amidon des cotylédons sont très souvent isolés dans les préparations ; souvent aussi ils sont entourés de matière albuminoïde et de débris cellulaires, *mais jamais ils ne se présentent en masses compactes et volumineuses*. Dans la masse amylacée qui forme le fond de la préparation, on observe parfois de petites trachées provenant des petits faisceaux disséminés dans les cotylédons.

Les rares fragments de tégument argentin qui peuvent rester dans les chocolats purs et bien préparés sont représentés par des débris organisés très ténus, dont il est presque impossible d'apprécier la structure ; le plupart de ces fragments sont toutefois caractérisés par la présence de cristaux très nombreux, très variables dans leur dimension et le plus souvent disposés en rosette. Plus régulière et plus apparente est la disposition des éléments que forme la couche extérieure du tégument argentin, mais ils sont extrêmement rares dans les cacaos et les chocolats.

L'épiderme des cotylédons est représenté, dans les chocolats et cacaos pulvérisés, par des petits débris organisés, dont les cellules, au lieu de graisse et d'amidon, contiennent des granulations insolubles dans la potasse ; les poils composés qui sont disséminés à la surface de cet épiderme peuvent se retrouver entiers ou brisés dans les préparations ; mais en réalité il est assez rare de retrouver, dans les bons cacaos et chocolats, ces poils tecteurs qui, sous le nom de *corpuscules de Mitscherlich*, ont été indiqués comme un des principaux éléments facilitant leur détermination.

Si maintenant nous étudions la structure des grumeaux qui peuvent être mêlés à la poudre impalpable des chocolats et des cacaos purs, nous constatons qu'ils sont tous constitués par des débris de coques ou des débris de germes.

Les coques sont nettement caractérisées : 1o par la présence de cellules parenchymateuses à parois très réfringentes ; 2o par la profusion de trachées provenant des gros faisceaux fibro-vasculaires qui sillonnent le tégument ; 3o par l'existence de petites cellules scléreuses, disposées sur une seule rangée qui divise le parenchyme du tégument en deux zones inégales. Par conséquent, les débris grumeleux provenant des coques qu'on retrouve dans le cacao doivent représenter l'un ou l'autre de ces trois éléments : cellules parenchymateuses à parois réfringentes, cellules scléreuses, petites et régulières, trachées réunies en groupes volumi-

neux. Ces débris ne doivent jamais contenir d'amidon ; les cellules parenchymateuses peuvent contenir des cristaux étoilés d'oxalate de chaux.

Quant aux grumeaux de la radicule ou germe, ils sont tout différents et très nettement caractérisés par l'abondance extrême d'amidon contenu dans leurs cellules, qui sont assez régulièrement disposées en files superposées. L'amidon se trouve dans ces cellules en masses si compactes qu'il est impossible de distinguer les parois cellulaires et que ces grumeaux se présentent en plaques grises ou noirâtres, qui frappent immédiatement l'œil de l'observateur.

Il devient donc extrêmement facile de distinguer, par cette méthode, les germes et les coques de cacao, dont la présence dans les chocolats ne doit pas dépasser certaines limites. La proportion de ces éléments ne peut être fixée avec une certaine approximation qu'en se basant sur les résultats fournis par l'analyse chimique. Avant de se prononcer sur la valeur commerciale de chocolats paraissant adultérés par l'addition de coques ou de germes, il est prudent de comparer les préparations fournies par ces chocolats avec celles obtenues de produits portant l'une ou l'autre de nos grandes marques.

L'emploi de l'hypochlorite de soude fournit encore un moyen simple et pratique de constater si un chocolat dit *vanillé* renferme bien de la vanille ou si cet aromate a été remplacé par la vanilline. Le principal élément de détermination de la vanille dans un chocolat consiste dans la présence des petites graines qui sont extrêmement nombreuses dans ce fruit. Or ces graines minuscules, noirâtres, recouvertes d'un tégument noir crustacé, offrent une telle résistance à l'action décolorante de l'hypochlorite de soude que le chocolat est décoloré bien avant que les graines de vanille aient perdu leur teinte noire. Il suffit donc, lorsque la poudre de chocolat est décolorée, de regarder à la loupe s'il reste au fond du vase quelques minuscules parcelles noirâtres. En versant la poudre dans une capsule de porcelaine, on peut les distinguer plus nettement; pour s'assurer si ces particules noires sont des graines de vanilles entières ou brisées, il suffit de les placer sur une lame porte-objet, de les écraser et de les examiner au microscope. Les graines entières se laissent briser facilement ; l'amande reste entière, et le tégument brisé se présente en fragments, à contours nettement anguleux ou déchiquetés d'une teinte brun-noirâtre foncé. Dans les graines qui ont commencé à se décolorer, on peut distinguer nettement les formes des cellules scléreuses qui constituent ce tégument.

Traités par l'hypochlorite de soude, les chocolats additionnés d'ocre se décolorent incomplètement ; la poudre, en partie décolorée, conserve une nuance saumon.

Ceux qui sont mélangés de terre ou de sable conservent une teinte grisâtre.

Ce procédé, employé par M. P. Lemeland, chimiste de la maison Menier, et par nous sur une centaine d'échantillons de chocolats français et étrangers, nous a fourni les meilleurs résultats.

Compte rendu du premier Congrès international pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques.

(*Suite et fin*) (1).

FARINES. — *La dénomination de farine, sans autre qualificatif, désigne exclusivement le produit de la mouture de l'amande du grain de froment nettoyé et industriellement pur.*

Le produit de la mouture des autres graines, céréales, légumineuses, nettoyées et industriellement pures, sera désigné par le mot « farine » suivi de l'indication de l'espèce de graine de céréales ou de légumineuses entrant dans sa composition, soit à l'état isolé, soit à l'état de mélange.

Doit être considérée comme pure la farine qui renferme accidentellement une très petite quantité de farine de céréales poussant avec le blé.

En ce qui concerne le seigle, une quantité légèrement plus forte peut être admise, mais seulement si l'on peut établir que les blés ayant servi à la production de la farine dont il s'agit proviennent de régions spéciales qui fournissent des blés renfermant toujours une certaine quantité de seigle qui ne peut être éliminée par l'emploi des appareils de nettoyage les plus perfectionnés.

Quant à la proportion de cette farine étrangère, indépendante de la volonté du meunier, on ne saurait la fixer a priori ; elle varie avec le pays et avec les années.

Une petite quantité de sable très fin, provenant de fragments pierreux échappés au nettoyage des grains, est comprise la plupart du temps entre 15 et 300 gr. par quintal.

SEMOULE. — *Les semoules sont obtenues par les mêmes procédés que les farines. Elles n'en diffèrent que par la grosseur des grains.*

Le mot « semoule », employé sans épithète, s'applique exclusivement à la semoule de froment.

PAIN ET PRODUITS DE LA BOULANGERIE. — *Le mot « pain », sans autre qualificatif, est réservé exclusivement au produit résultant de la cuisson de la pâte faite avec un mélange de farine de froment, de levain*

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1908*, p. 391 et 440.

de pâte, ou de levure alcoolique de bière ou de grain, d'eau potable et de sel.

Les parties constitutives du pain sont les mêmes que celles de la farine, avec cette différence, toutefois, que, si quelques-unes sont restées sans changement, d'autres ont éprouvé des modifications variables et même profondes.

Si le pain est fabriqué avec une autre farine que la farine de froment ou un mélange de farine autre que celle de froment, il doit porter le nom de la ou des farines qui entrent dans sa composition.

Pour donner satisfaction à la délégation danoise, le Congrès a adopté l'addition suivante à la définition :

Est réservé toutefois l'usage local des pays dans lesquels le mot « pain » s'applique ordinairement aussi bien au pain de froment qu'au pain d'une autre farine.

Le Congrès adopte, en outre, la motion suivante :

Le pain obtenu par un mélange de farine de froment et de farine de seigle porte le nom de pain de froment.

PATES ALIMENTAIRES. — *On entend par pâtes alimentaires, sans autre qualification, des pâtes non fermentées obtenues par pétrissage de semoules ou farines de froment avec de l'eau, sans addition d'aucun colorant.*

Les pâtes alimentaires obtenues avec d'autres semoules ou farines doivent en porter l'indication.

Sous le nom de « pâtes aux œufs » on entend des pâtes alimentaires dans la fabrication desquelles on fait intervenir au minimum trois œufs par kilog. et une coloration reconnue inoffensive par l'usage, qui devra être déclarée.

TAPIOCA ET FÉCULES EXOTIQUES. — *On entend par « tapioca » le produit obtenu par la cuisson partielle d'une fécule délayée dans l'eau.*

Le tapioca de manioc ou tapioca exotique est préparé avec la fécule de manioc.

Le tapioca indigène est préparé avec la fécule de pomme de terre.

Le sagou est constitué par la fécule de certains végétaux analogues au palmier.

Le salep est constitué par la matière féculente extraite de plusieurs espèces d'orchis.

L'arrow-root est constitué par la matière féculente des rhizomes du Maranta arundinacea et de quelques plantes analogues.

PATISSERIE. — *Les pâtisseries fraîches sont des produits constitués par le mélange de farines ou de féculents associés avec du lait, de la crème, des œufs à la coque, du beurre, de la graisse animale ou végétale, du sucre, des amandes, des fruits et des aromates.*

Les macarons sont composés d'amandes, de sucre brut ou raffiné, de blancs d'œufs avec ou sans miel.

Les massepains ont la même composition que les macarons : amande,

sucre brut ou raffiné avec ou sans miel, blancs d'œufs ou œufs entiers, avec addition de farine ou de fruits sous toutes formes.

Le pain d'épices est un mélange de farine (seigle ou froment), de mélasse ou de miel avec ou sans jaunes d'œufs.

LAIT. — *Le lait est le produit intégral de la traite totale et ininterrompue d'une femelle laitière bien portante, bien nourrie et non surmenée. Il doit être recueilli proprement et ne pas contenir de colostrum.*

La dénomination de « lait » tout court ne s'applique qu'au lait de vache.

BEURRE. — *Le beurre est le mélange de matières grasses exclusivement obtenu par le barattage, avant ou après acidification par voie biologique, du lait, de la crème issue du lait ou d'un mélange de l'une et l'autre substance.*

Au cours de la discussion de cette définition, il a été question des antiseptiques, mais il n'a pas été pris de résolution à ce sujet, et l'on a réservé ce point pour les travaux du prochain Congrès.

FROMAGE. — *Le fromage est le produit de la maturation du coagulum obtenu par l'empressurage ou l'acidification du lait pur entier ou de la crème qui en provient, ou du lait pur écrémé partiellement ou totalement et n'ayant subi aucune addition autre que celle des produits qui entrent normalement dans sa fabrication, tels que ferments de la maturation, sel, épices, colorants pour fromages, etc.*

ŒUFS. — *L'œuf frais est celui qui, n'ayant été soumis à aucun procédé de conservation, ne décèle au mirage aucune déperdition, aucune trace d'altération, ni de décomposition.*

L'œuf proprement dit est commercialement pur lorsqu'il n'a subi aucune altération, ni décomposition.

L'œuf conservé est un œuf qui a été, pendant un temps plus ou moins long, mis à l'abri des causes d'altération spontanée, par l'emploi de différents procédés non nocifs de conservation.

HUILES ET GRAISSES. — *La différence entre les huiles et graisses alimentaires consiste dans le fait que les premières sont fluides et que les secondes sont concrètes à la température de 15°.*

L'huile d'olive est l'huile extraite du fruit de l'olivier.

L'huile de noix est l'huile extraite de l'amande du fruit du noyer.

L'huile de noisette est l'huile extraite de l'amande du fruit du noisetier.

L'huile d'amande douce est l'huile extraite de l'amande du fruit de l'amandier.

Huiles de noyaux. — Elles devront porter le nom du noyau dont elles sont extraites.

L'huile d'arachides est l'huile extraite des graines d'arachides.

L'huile de coton est l'huile extraite des graines des plantes à coton.

L'huile de colza est l'huile extraite des graines du colza.

L'huile de sésame est l'huile extraite des graines de sésame.

L'huile d'œillette est l'huile extraite des graines du pavot noir.

L'huile de lin est l'huile extraite des graines de lin.

L'huile de capock est l'huile extraite des noix de capock.

Le nom de margarine doit être réservé à toutes les graisses comestibles qui se rapprochent du beurre par leur couleur, leur consistance, leur odeur ou leur saveur, mais qui ne proviennent pas du lait ou n'en proviennent pas exclusivement.

La graisse de coco est la matière grasse végétale, non artificiellement colorée, extraite de l'amande du fruit du cocotier.

CONSERVES ALIMENTAIRES. — *Les conserves alimentaires sont des produits alimentaires qui, grâce à un traitement approprié ou sous l'action de certaines substances, peuvent conserver, pendant un temps plus ou moins long, suivant la méthode employée, leurs principales propriétés et être ainsi soustraites à certaines modifications qui les rendent impropres à la consommation.*

Les principaux procédés de conservation sont : le salage, le saumurage, le fumage, la dessiccation, la réfrigération, le chauffage, la pasteurisation et la stérilisation en vase clos (procédé Appert).

Les conserves alimentaires ne doivent contenir aucune substance altérée, ni aucune substance d'origine organique ou minérale destinée à diminuer la valeur commerciale ou alimentaire du produit.

VIANDE, CHARCUTERIE, SALAISONS. — *On appelle « viande fraîche » toutes les parties comestibles des animaux propres à l'alimentation de l'homme, abattus ou tués récemment, n'ayant subi d'autre préparation destinée à prolonger la conservation que la simple réfrigération.*

Les viandes congelées sont considérées comme viandes de conserves.

Les viandes hachées, assaisonnées, vendues comme saucissons, saucisses, cervelas ou chair à saucisse doivent être préparées exclusivement avec de la viande et du gras de porc, de la viande de bœuf et de veau, reconnue propre à la consommation, et ne doivent pas contenir une proportion d'humidité supérieure à celle des éléments qui les constituent.

Les andouilles et andouillettes doivent être préparées avec de la viande et du gras de porc et des boyaux de porc.

Les boudins sont des préparations à base de sang de porc, de veau, de bœuf, de mouton, de gras de porc et d'oignons.

On appelle « pâtés de foie de porc » des préparations faites avec de la viande et du gras de porc, du foie de porc et de veau, du lait et des œufs ; leur humidité ne doit pas dépasser 60 p. 100, et l'on ne peut y ajouter plus de 10 p. 100 de matières féculentes (exprimées en amidon).

Le fromage de tête est une préparation formée avec de la tête de porc et de veau.

Les galantines, terrines et purées sont des préparations faites avec de la viande et du gras de porc, de veau, de volailles, des œufs et du lait et auxquelles on peut ajouter au maximum 5 p. 100 de féculents exprimés en amidon.

Les pâtés de foie gras sont des préparations faites avec de la viande

et du gras de porc, des foies d'oies et de canards, des œufs et du lait. Leur humidité ne doit pas dépasser 50 p. 100 et leur teneur en féculents plus de 3 p. 100 exprimés en amidon.

Les salaisons consistent en viande de boucherie et de charcuterie, salées exclusivement au sel commercialement pur, avec une proportion variable de salpêtre pur et de sucre.

Le saindoux est le produit de la fusion des parties grasses du porc, sans addition quelconque. L'humidité n'en doit pas dépasser 1 p. 100.

X. Rocques.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode pour la séparation des terres rares. — M. C. JAMES (*Chemical News*, 1908, p. 205) (*suite et fin*) (1). — *Cérium.* — La portion F sert à la préparation du cérium pur. Si la méthode de Wyrouboff et Verneuil a été appliquée pour la séparation du thorium, la purification du cérium peut être facilement obtenue au moyen de l'oxyde de zinc et du permanganate de potasse. Si d'autres méthodes ont été employées pour la séparation du thorium, il vaut mieux convertir les oxalates ou autres en nitrates. Le liquide obtenu est neutralisé par l'ammoniaque et traité par l'eau oxygénée, pour éliminer les dernières traces de thorium. A la solution du nitrate de cérium exempte de thorium, on ajoute une quantité suffisante de nitrate d'ammoniaque pour former un sel double ; on additionne ce mélange de permanganate de potasse en excès et d'une bouillie d'oxyde de zinc en quantité insuffisante pour précipiter complètement le cérium, afin d'être certain de laisser tout le praséodyme et le néodyme en solution. Le tout est chauffé et filtré, et le précipité est lavé avec de l'eau contenant un peu de nitrate d'ammoniaque ; le précipité est dissous dans HCl concentré; la solution obtenue est diluée, et le cérium est précipité par l'acide oxalique ; on forme ainsi la *portion G*. L'oxalate obtenu par cette méthode contient un peu de zinc et de manganèse ; ce dernier colore l'oxyde en brun ; pour purifier cet oxalate, on le traite par un léger excès de SO^4H^2 et l'on chauffe jusqu'à ce que les fumées d'acide tendent à disparaître. Le sulfate obtenu est dissous dans l'eau froide, et la solution filtrée est chauffée au bain-marie. Le sulfate qui se sépare est lavé à l'eau bouillante. Le cérium obtenu dans ces conditions est relativement pur, et son oxyde calciné ne possède qu'une légère teinte jaunâtre.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1908*, p. 449.

Le praséodyme est une impureté très commune du cérium, et beaucoup de chimistes l'ont rencontré dans ce produit.

Le filtratum provenant de la séparation du peroxyde de cérium contient encore du cérium, qu'on élimine par l'addition d'un excès d'oxyde de zinc et autant de permanganate de potasse qu'il en faut pour que la liqueur reste légèrement colorée. Le précipité obtenu dans ces conditions est mélangé avec la portion F. Le filtratum est précipité avec un excès d'acide oxalique, et les oxalates insolubles, constitués principalement de lanthane, de praséodyme et de néodyme, représentent la *portion H*.

Lanthane. — Les portions H et D contiennent le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europium et le gadolinium ; il s'y trouve aussi une petite proportion des terres de l'yttrium et quelque peu de cérium.

Ces composés peuvent être séparés les uns des autres par cristallisations fractionnées de certains nitrates doubles, comme ceux formés par les nitrates des terres rares avec les nitrates d'ammoniaque, de magnésium, de manganèse ou de nickel. Pour la séparation du lanthane d'avec le praséodyme, le nitrate d'ammoniaque doit être préféré, et, pour la séparation du praséodyme d'avec le néodyme, le nitrate de manganèse est le sel qui convient le mieux. Cependant, si l'on opère sur des masses assez considérables de produit, il est préférable d'employer, pour la séparation, le nitrate de magnésium, car les portions salines les plus solubles cristallisent plus facilement dans ce cas qu'avec le nitrate d'ammoniaque.

Les nitrates doubles de magnésium peuvent se représenter par la formule :

$$2[M'''(AzO^3)^3].3[Mg(AzO^3)^2] + 24H^2O.$$

Demarçay recommande de dissoudre les oxydes des terres rares dans une quantité connue d'AzO^3H, puis de neutraliser par la magnésie une quantité égale d'AzO^3H ; il mélange ensuite les deux liqueurs et évapore le mélange jusqu'à apparition de quelques particules cristallines en soufflant sur la surface du liquide ; on abandonne à ce moment à la cristallisation pendant 24 heures ; au bout de ce temps, la liqueur mère est décantée, évaporée à nouveau, tandis que les cristaux sont redissous dans une quantité d'eau dont la proportion doit être déterminée par l'expérience ; ces deux fractions sont abandonnées à la cristallisation pendant le même temps. Deux fractionnements sont ainsi obtenus, et, par des opérations successives, les composés les plus solubles sont classés d'un côté, tandis que ceux qui sont moins solubles se rangent d'un autre. Ces fractionnements divers doivent être répétés beaucoup de fois. Il arrive quelquefois que la cristallisation des portions très solubles ne veut plus s'effectuer ; cela tient à ce que, dans celles-ci, il s'est accumulé beaucoup d'impuretés provenant

des terres de l'yttrium ; dans ce cas, la liqueur doit être précipitée par le sulfate de soude, et le précipité obtenu est transformé en nitrate double de magnésium et traité comme plus haut. Le filtratum provenant de la séparation des sulfates doubles est précipité par l'acide oxalique, et les oxalates du groupe de l'yttrium sont ajoutés à la fraction B. Par ce procédé de cristallisations successives, on peut classer par ordre de solubilité les oxydes des terres rares en quatre groupes principaux, qui sont, en commençant par les moins solubles ;

1° Lanthane et praséodyme ;

2° Praséodyme et néodyme ;

3° Néodyme ;

4° Samarium, europium, gadolinium et quelquefois de petites quantités de terbium et de dysprosium, etc.

1° *Lanthane et praséodyme.* — Ces deux composés doivent être séparés par la méthode d'Auer von Welsbach, qui consiste à faire cristalliser leurs nitrates doubles ammoniacaux, dont la formule est du type $M'''(AzO^3)^3.2(AzH^4AzO^3) + 4H^2O$. Ces composés sont cristallisés au sein d'une liqueur qui contient de l'acide nitrique en excès, dont le poids doit être d'un dixième de celui du poids total des matières solides dissoutes. Pour préparer les sels doubles, les oxydes sont dissous dans une quantité exacte d'AzO^3H, et, pour 3 parties d'acide exigé, pour dissoudre des oxydes rares, il faut prendre 2 autres parties du même acide, qu'on neutralise par l'ammoniaque. Les solutions ainsi obtenues sont mélangées, filtrées, évaporées jusqu'à apparition de petits cristaux, puis abandonnées à la cristallisation pendant 24 heures. On répète ainsi une série de cristallisations comme il a été dit plus haut. Par cette méthode, le nitrate double de lanthane et d'ammoniaque est obtenu parfaitement incolore, et sa solution saturée ne donne plus les bandes d'absorption du praséodyme. Ce dernier métal s'accumule dans les portions les plus solubles.

Une fois le sel de lanthane obtenu bien blanc, on le dissout dans l'eau ; la solution est acidifiée et précipitée par l'acide oxalique; l'oxalate obtenu est traité par un léger excès de SO^4H^2 concentré, puis on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches ; le sulfate obtenu est pulvérisé et dissous dans l'eau à 1° jusqu'à saturation ; on filtre, et l'on chauffe la solution sur un bain-marie à 32° ; elle se prend en masse ; on la transvase dans un entonnoir Buchner, et on lave le sel à l'eau chaude. Les quelques grammes de lanthane qui peuvent rester dans le filtratum sont éliminés de celui-ci par l'acide oxalique.

Le lanthane obtenu par ce procédé donne un oxyde parfaitement blanc.

2° *Praséodyme.* — On peut extraire le praséodyme : 1° de la portion la plus soluble obtenue dans la purification du lanthane ; 2° des produits fractionnés provenant du traitement par le nitrate

de magnésium et qui montrent le spectre intime du praséodyme. Ces deux sources de composés ne doivent pas être mélangées et doivent être traitées séparément.

Dans le premier cas, la cristallisation est poussée jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de cristaux incolores ; le praséodyme s'accumule dans les fractions très solubles avec un peu de cérium.

Dans le second cas, les sels doubles de magnésium sont convertis en composés manganeux correspondants, qui sont fractionnés par cristallisation dans AzO^3H (D = 1,3). Pour obtenir cette transformation, les sels doubles de magnésium sont dissous dans l'eau ; la solution est précipitée par l'acide oxalique ; les oxalates obtenus sont lavés, puis calcinés et transformés en oxydes ; ceux-ci sont dissous dans une quantité connue d'AzO^3H; une même portion de cet acide est neutralisée par le carbonate de manganèse, puis les deux solutions sont mélangées. Il se forme quelquefois dans cette opération un peu de MnO^2, mais, par l'addition d'un peu d'acide oxalique, ce composé rentre en solution. Les portions les moins solubles obtenues par cristallisations fractionnées et qui ne donnent plus aucun spectre d'absorption du néodyme, sont dissoutes dans l'eau, et la solution est précipitée par l'acide oxalique. La fraction du nitrate double de praséodyme et d'ammoniaque, qui est exempte de lanthane, est aussi mise en solution et précipitée par l'acide oxalique. Les précipités provenant de ces deux sources, et qui sont constitués par l'oxalate de praséodyme, sont réunies. Le produit ainsi obtenu n'est souillé que par un peu de cérium.

Le cérium peut être séparé par différentes méthodes. L'une d'elles consiste à traiter la solution nitrique par le permanganate de potasse et un peu de carbonate de soude. Une autre consiste à ajouter à la solution nitrique une solution d'acétate de soude, puis de l'eau oxygénée pour la séparation du cérium. Ces deux méthodes donnent du cérium souillé par un peu de praséodyme.

3° *Néodyme.* — Le néodyme pur est obtenu en continuant la cristallisation du nitrate double de magnésium et de néodyme obtenu dans les opérations ci-dessus. Après plusieurs séries de cristallisations, le liquide prend une belle coloration lilas-bleu, qui est plus vivace lorsque la solution est diluée avec de l'eau.

Le meilleur essai de la pureté du néodyme consiste à observer la couleur de l'oxyde, lequel doit être d'un beau bleu quand il est pur.

4° *Samarium et europium.* — Le samarium, l'europium et le gadolinium sont contenus dans les liqueurs mères qui ont été obtenues pendant le fractionnement des nitrates doubles de magnésium. Les solutions sont évaporées, et le résidu est cristallisé en fractionnant dans AzO^3H (D = 1,3). L'addition de nitrate double de bismuth et de magnésium aide considérablement la

séparation des éléments. Le samarium se trouve dans les portions les moins solubles ; l'europium dans les portions de solubilité moyenne, le gadolinium dans les portions les plus solubles. Le bismuth est éliminé par H^2S, et la liqueur mère est précipitée par l'acide oxalique ; le précipité est constitué par l'oxalate de gadolinium. Après lavage, cet oxalate est converti en oxyde et transformé en nitrate double de nickel du type $2Gd(AzO^3)^3 . 3Ni(AzO^3)^2 + 24H^2O$. Ce nitrate double est cristallisé dans AzO^3H ($D = 1.3$). Le terbium reste dans les portions les plus solubles.

Le terbium, le dysprosium, l'ytterbium, l'erbium, le thulium, l'yttrium, le scandium et l'holmium sont difficiles à séparer ; on emploie, pour faire cette séparation, la méthode au bromate de James, combinée avec celle de Muthmann et Rolig, mais la séparation est loin d'être parfaite pour beaucoup de ces derniers métaux. H. C.

Recherche de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique. — M. STEENSMA (*Biochem. Zeits.*, 1908, p. 210). — Pour rechercher HCl libre dans le suc gastrique, l'auteur a modifié la réaction de Günzburg de façon à la rendre plus sensible ; le réactif qu'il emploie se compose de 2 gr. de phloridzine et de 1 gr. de vanilline, qu'on dissout dans 30 cc. d'alcool absolu.

Pour employer ce réactif, on en dépose une goutte dans une petite capsule en porcelaine plate, placée dans un bain-marie bouillant ; lorsque l'alcool est évaporé, il reste dans la capsule, un anneau faiblement coloré en jaune ; on dépose, avec une baguette de verre, au centre de cet anneau, 1 ou 2 gouttes du liquide à essayer, de sorte que ce liquide soit en contact avec le bord interne de l'anneau. Si le liquide contient HCl libre, il se forme, sur le bord interne de l'anneau, un liseré rouge clair, qui se réduit à une simple ligne lorsque HCl se trouve en très minime proportion dans le liquide examiné.

L'emploi du bain-marie est indispensable pour le succès de l'examen.

Ce réactif, comme celui de Günzburg, ne se conserve pas longtemps.

En remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, la réaction est plus sensible, mais la solution de phloridzine et de vanilline dans cet alcool s'altère très rapidement, et il est indispensable de préparer le réactif extemporanément pour chaque essai.

BIBLIOGRAPHIE

Précis d'analyse biologique pathologique et clinique (*urine, sang, liquides pathologiques, lait, digestion*), par E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon. 1 vol. de 545 pages, avec 2 planches en couleur et 150 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 6 fr. — Ce précis a été écrit pour l'étudiant, le médecin et le pharmacien. M. Barral s'est proposé de mettre entre leurs mains un manuel pratique leur permettant de résoudre avec compétence les problèmes d'analyse biologique.

Il est consacré à l'analyse de l'urine, du sang, des liquides pathologiques, du lait et de la digestion.

Il complète les 4 volumes du même auteur parus précédemment : *Analyse chimique qualitative* (1 vol.), *Analyse chimique quantitative* (2 vol.) et *Analyse chimique biologique générale* (1 vol.).

Ces 5 volumes forment un traité complet d'analyse chimique.

Introduction à l'étude des matières grasses, *exposé et examen des principales méthodes d'analyse*, par Georges Bouchard docteur ès sciences. fabricant de savons. 1 vol. de 112 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 3 fr. — L'analyse rigoureuse des matières grasses est considérée comme très compliquée par beaucoup d'industriels. Aussi se contentent-ils généralement, dans la pratique, d'appréciations basées sur des habitudes, mais nullement contrôlées par la science. Un ensemble de procédés permettant de déterminer, approximativement au moins, la composition des matières grasses par des méthodes qui ne soient ni trop longues, ni trop incertaines, peut seul remédier à cet état de choses regrettable.

M. Georges Bouchard a facilité beaucoup ces recherches en mettant de l'ordre dans les méthodes proposées pour l'analyse des matières grasses, en étudiant et en exposant, dans son livre, celles qui donnent des résultats dignes de confiance.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Hommage à M. Ogier. — Il y a plusieurs mois, les amis et les anciens élèves de M. Ogier, directeur du laboratoire de toxicologie de la préfecture de police, ont eu l'idée de fêter le vingt-cinquième anniversaire de la création de ce laboratoire et de lui offrir à cette occasion son portrait à titre de souvenir. Lorsque ce projet fut bien muri, le héros de la fête dût en être averti, et, malgré sa modestie proverbiale, il était trop tard pour qu'il pût se dérober à la manifestation projetée en sa faveur. Une souscription fut ouverte ; le peintre se mit à l'œuvre, et son tableau, d'une ressemblance frappante, représente M. Ogier debout dans son laboratoire, surveillant l'appareil dont il se sert pour la destruction des matières organiques. L'opération marche évidemment au gré de celui qui la conduit, si l'on en juge par le sourire qui s'épanouit sur son visage.

Le mercredi 25 novembre, les souscripteurs étaient convoqués dans l'un des amphithéâtres du Collège de France pour assister à la solennité organisée dans le but de remettre à M. Ogier l'œuvre très réussie et très artistique du peintre Alleaume. Cette fête était présidée par M. le professeur Armand Gautier, assisté de MM. Roux, directeur de l'Institut Pasteur ; Thoinot, professeur de médecine légale ; Bordas, directeur du laboratoire des douanes, et Lépine, préfet de police. Plusieurs discours ont été prononcés : 1° par M. Armand Gautier ; 2° par M. Roux, comme président du Conseil supérieur d'hygiène ; 3° par M. le professeur Thoinot ; 4° par M. Bordas, au nom des anciens élèves de M. Ogier ; 5° par un des préparateurs actuels du laboratoire ; 6° par M. Lépine ; 7° par un des amis de M. Ogier. Les orateurs qui se sont succédé ont fait ressortir comme il convenait les mérites de M. Ogier, sa science de chimiste, la conscience qu'il apporte dans ses opérations et dans les conclusions qu'il en tire, et l'on a surtout très judicieusement fait remarquer que, dans toutes les affaires, même les plus sensationnelles, dans lesquelles la justice avait eu recours à ses lumières, il avait toujours évité soigneusement le bruit et tout ce qui pouvait ressembler à une réclame. La cérémonie s'est terminée par les remerciements adressés par M. Ogier aux orateurs qui l'avaient précédé et à tous ceux qui avaient participé à la souscription.

Distinction honorifique. — Nous sommes heureux d'adresser nos sincères félicitations à notre collaborateur, M. Bellier, directeur du Laboratoire municipal de Lyon, qui vient d'être nommé *Chevalier de la Legion d'honneur.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6).

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.
Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5°.

CHIMISTE boursier de l'Université d'Oxford, connaissant l'anglais, l'italien, le français et l'espagnol, 8 ans de pratique de laboratoire et d'industrie, désire trouver emploi. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales L.G.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TABLE DES MATIÈRES
de l'année 1908.

Pages

Absinthe ; caractérisation de l'essence d'absinthe dans les liqueurs, par M. X. Rocques 227
— ; même sujet, par MM. Duparc et Monnier 378
Acétone ; son dosage dans l'urine, par M. Monimart . 24
— ; son dosage, par M. Auld . 33
— ; son dosage dans l'urine, par M. Echeman. 237
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Lange. 246
Acide azoteux ; dosage de l'acide azotique en sa présence, par M. Busch . . . 322
Acide azotique ; son dosage dans l'eau, par M. Frerichs. 29
— ; son dosage dans les terres au moyen du nitron, par M. Litzendorff 202
— ; son dosage en présence de l'acide azoteux, par M. Busch 322
Acide benzoïque ; différenciation des acides benzoïques pharmaceutiques, par M. Ruff. 118
— ; sa caractérisation et sa recherche dans le beurre, par M. Halphen. . . . 382
— ; même sujet, par M. Robin 431
Acide chlorhydrique ; sa recherche dans le suc gastrique, par M. Steensma. . . 486
Acide citrique ; sa recherche et sa présence dans les vins, par M. Hubert . . . 139
— ; même sujet, par M. Astruc 224
— ; même sujet, par M. Denigès 226
— ; même sujet, par M. Dupont 338
— ; sa recherche qualitative ; application à sa recherche dans les vins, par M. Favrel 177
Acide cyanhydrique ; sa présence dans des bonbons, par M. Casadevante . . . 269
Acide formique ; son dosage par hydrargyrimétrie, par M. Denigès 110

Pages

Acide lactique ; son dosage, par M. Paessler 161
Acide nitrique acide nitreux, voyez *Acide azotique, acide azoteux*.
Acide phosphorique ; son dosage dans les engrais (méthode officielle italienne). . 115
— ; son dosage. par MM. Coblentz et Otto May. . . . 244
Acide picrique ; son dosage, par MM Busch et Blume . 204
Acide protocatéchique ; son emploi comme réactif du fer, par M. Lutz. . . . 113
Acide salicylique ; sa recherche et sa séparation du phénol, du crésol, du menthol, etc., par MM. Beythien et Atenstadt 160
— ; son dosage, par M. Filippi 162
— ; même sujet, par M. Bougault. 400
Acide succinique ; son dosage dans les liqueurs fermentées, par MM. Pozzi-Escot. 439
Acide sulfureux ; son dosage dans la gélatine, par M. Padé. 299
Acide tartrique ; sa recherche dans le cidre, par M. Le Roy 16
— ; son dosage en présence des acides malique et succinique, par M. von Severtzy . 76
— ; méthode Goldenberg 1907 pour son dosage dans les lies, tartres bruts, etc. . . 161
— ; son dosage dans les lies, les tartres et les vins, par M. Pozzi-Escot 266
Acide tungstique ; sa séparation d'avec la silice, par M. Defacqz. 346
Acide vanadique, voyez *Vanadium*.
Acidimétrie ; dosage de l'acide libre en présence du cuivre ou d'autres sels métalliques, par M. Sims . . 70
— ; emploi des colorants azoïques comme indicateurs, par M. Prats y Aymerich . . . 78
— ; recherche des acides li-

Pages

bres dans les liquides organiques, par M. Repiton . . 269
Acier ; dosage du phosphore, par M. Chesneau 1
— ; distinction de l'acier à coupe rapide de l'acier ordinaire. 74
— ; dosage du manganèse, par M. Raymond 279
— ; dosage du soufre, par M. Raymond 281
Aconitine ; réaction colorée, par M. Monti 35
— ; son dosage dans la teinture d'aconit, par M. de Myttenaere 409
Air ; recherche de l'oxyde de carbone, par MM. Ogier et Kohn-Abrest . . . 169 et 218
— ; dosage de la vapeur de mercure, par M. Ménière. . 271
Albuminoïdes ; réactions colorées des matières albuminoïdes dues à leur groupement hydrocarboné, par M. Fleig. 427
Alcalimétrie ; emploi des colorants azoïques comme indicateurs, par M. Prats y Aymerich 78
Alcaloïdes ; leur caractérisation microchimique en histologie végétale, par M. Herder 32
Alcool ; son dosage rapide en présence de l'éther, par MM. Fleischer et Frank 158
— ; méthode d'analyse des laboratoires officiels 207
— ; son indice de réfraction, par M. Andrews. 245
Alcool amylique ; sa caractérisation, par M. Tralapatani 356
Alcool méthylique ; dosage de l'acétone, par M. Auld . 33
Aldéhyde formique (dosage des comprimés d'), par M. Rust 31
— ; son dosage et celui de ses polymères, par M. Lucien Robin 53
— ; son dosage chronométrique, par M. Denigès . . . 111
Alimentaires (substances) ; présence et dosage du lithium 149
Alliages ; analyse de nouveaux alliages, par M. F. Fairlie 72
Alypine ; nouvelle réaction colorée, par M. Lemaire. . 301
Amidon ; son dosage rapide dans les saucissons, saucisses, etc., par M. Telle . . 144

Pages

— ; même sujet, par MM. Perrier et Fouchet 318
Ammoniaque ; sa recherche dans les eaux par le procédé Trillat et Turchet . . 75
— ; sa recherche dans les eaux, par M. Lambotte 350
Analyse qualitative ; recherche qualitative des phosphates et autres sels métalliques en milieu acide, par MM. Caron et Raquet. 373
Antimoine ; son dosage dans les scories et les alliages, par M. Namias 69
Antipyrine ; nouvelle réaction, par M. Steensma . . 352
Appareils ; féculomètre, par MM. Pellet et Métillon. . . 9
— ; nouveau polarimètre de M. Pellin, par M. Sidersky. 14
— ; fusiomètre pour la détermination du pouvoir adhésif des colles et gélatines, par M. Cambon. 133
— ; nouveau colorimètre, par M. Steiger 191
— ; ballon-réserve pour liquides aseptiques, par M. Gaucher 212
— ; modification à l'appareil de Meyer pour la détermination des densités de vapeur, par M. Patterson 239
Appareil pour la détermination des points de fusion des graisses, par M. Limbourg . 320
Arbutine ; sa différenciation d'avec l'hydroquinone, par M. Lemaire 105
Argent ; son dosage dans les minerais et dans les crasses, par M. Nissenson 199
Arsenic ; sa présence accidentelle dans un vin, par M. Fonnenti 34
— ; sa recherche et son dosage dans les eaux minérales, par M. Simonot . . . 148
— ; sa recherche, par M. Czapski. 155
— ; son dosage dans les papiers de tenture, tissus, etc., par M. Wiley. 283
— ; même sujet, par M. Thorpe. 404
— ; sa répartition dans les organes après intoxication par l'atoxyl, par M. Simonot. . 448
Atoxyl ; son dosage rapide et sa caractérisation microchimique, par M. Labat . . 107
— ; sa recherche toxicologique, par M. Gadamer. . . 117
Azote ; son dosage dans les engrais (méthodes officielles italiennes) 114

Pages

Bacille de Koch; sa recherche dans les liquides organiques, par M. Mongour 348
Benzine; dosage du sulfure de carbone dans les benzines commerciales, par M. Bay 150
—; benzènes commerciaux renfermant des composés réagissant sur l'indol, par M. Denigès 188
Benzol, voyez *Benzine*.
Beurre; nouvelle constante pour son analyse; recherche du beurre de coco, par M. Hodgson 159
—; recherche de l'acide benzoïque, par M. Halphen . . 382
—; même sujet, par M. Robin. 431
Beurre de cacao (recherhe du beurre, du beurre de coco et de l'huile de palme dans le), par M. Strube 408
Beurre de coco; sa recherche dans le beurre, par M. Hodgson 159
—; sa recherche dans le beurre de cacao, par M. Strube . . 408
Beurre de Tonka, par M. Duyk. 391
Bibliographie; Traité pratique d'analyse des denrées alimentaires, par Gérard et Bonn. 39
—; Tables numériques et logarithmiques à l'usage des chimistes, par Tsakalotos et Mettler 39
—; Traité de chimie analytique, par Duparc et Monnier. 40
—; La dynamique des phénomènes de la vie, par Lœb. 40
—; La législation sur le mouillage et le sucrage des vins, par La Clavière et Antonelli 41
—; Comment épurer son eau, par Malméjac 41
—; Annuaire du bureau des longitudes pour 1908 . . . 41
—; Contribution à l'étude des oxydases, par Dony-Hénault et Van Duren. 42
—; Traitement des vignes contre le phylloxéra, par Mestre 42
—; Agenda Dunod 42
—; Solubilities of organic and inorganic substances, par A. Seidell 81
—; Fabrication des essences et des parfums, par Durvelle 82
—; Les ferments métalliques et leur emploi en thérapeutique, par Robin. 82
—; Le chimiste Roussin, par Balland 83
—; Comptes rendus du VIe Congrès de chimie (Rome, 1906) 120
—; Les produits industriels des goudrons de houille, par Vulitch 121
—; Les progrès de la fabrication du malt, par Eckenstein 122
—; Philosophie chimique de Fourcroy 122
—; Chimica analytica, par Ferreira da Silva 122
—; Analyse chimique industrielle, par Lunge et Campagne 163
—; Analyse du beurre, par Crispo 164
—; Commercial organic analysis, par Allen 204
—; Aliments et leurs falsifications, par Wiley. 205
—; Vins et spiritueux ; analyses et falsifications, par Blarez 205
—; Le diamant artificiel, par Graffigny 206
—; Traité d'analyse chimique, par Bourrey et Marquet . . 247
—; Les nouveautés chimiques pour 1908, par Poulenc . 248
—; Précis de chimie analytique, par Denigès 249
—; L'évolution de la vie, par Charlton Bastian. 249
—; Filtre à sable non submergé, par Baudet 250
—; Manuel du fabricant de couleurs, par Coffignier . . 250
—; Traité d'analyse qualitative d'après la théorie des ions, par Bœttger 291
—; Les découvertes modernes en physique, par Manville . 291
—; La répression des fraudes sur les produits alimentaires, par Toubeau 325
—; Les nouveaux laboratoires d'Etat pour la répression des fraudes, par Le Roy . . . 326
—; Les nouveaux livres scientifiques et industriels . . . 326
—; Cours d'analyse quantitative des matières minérales, par Meurice 357
—; La consommation des chaudières à vapeur et l'économie des combustibles, par Sidersky 357
—; Nouveau guide du parfumeur, par Durvelle, . . . 358
—; Bulletin scientifique et industriel Roure-Bertrand . . 358
—; Dosage du phosphore dans

Pages

les fers, fontes et aciers, par Chesneau 358
— ; Influence of benzoïc acid on digestion, par Wiley . . 358
— ; Traité d'analyse chimique industrielle, par Post et Neumann 411
— ; Toute la chimie minérale par l'électricité, par Séverin. 412
— ; Précis d'analyse biologique, par Barral 487
— ; Introduction à l'étude des matières grasses, par Bouchard. 487
Bichlorure de mercure (dosage des comprimés de), par M. Rimini 408
Bière ; origine et variations des sulfates, par MM. Müntz et Trillat 253
— ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes 359
Bismuth ; son dosage volumétrique, par M. Ehrenfeld. 29
— ; son dosage dans les minerais et les scories, par M. Namias 67
— ; son dosage dans les alliages, par M. Namias . . . 68
— (sous-nitrate de) ; son essai, par M. Brown 324
Bitter ; analyse d'un bitter, par M. Morpurgo 354
Bonbons (présence d'acide cyanhydrique dans des), par M. Casadevante 269
Bourdaine (écorce de) ; sa falsification, par M. Mitlacher. 80
Bromates ; leur dosage volumétrique, par MM. Brunner et Mellet 197
Brome ; sa recherche dans l'urine, par M. Labat . . . 113
Brucine ; dosage de la strychnine en sa présence, par MM. Farr et Wright . . . 37
Cacao ; recherche de la saccharine, par M. van den Driessen. 81
— ; examen microscopique des poudres de cacao, par M. Collin. 471
Cacao (beurre de) ; (recherche du beurre, du beurre de coco et de l'huile de palme dans le), par M. Strube . . 408
Camphre ; son dosage dans le celluloïd, par M. Utz . . . 162
— ; différenciation du camphre naturel d'avec le camphre artificiel, par MM. Dobriner et Oswald 201
Cantharidine ; son dosage, par MM. Eldred et Bartholomew 119

Pages

— ; son dosage dans les cantharides, par MM. Self et Greenish 323
Carbone ; son dosage dans les ferrochromes, par MM. Caffin et Dhuique-Mayer . . 293
— ; son dosage dans les substances organiques, par MM. Breteau et Leroux 444
Carborundum ; son essai, par M. Chesneau 85
Celluloïd, dosage du camphre, par M. Utz. 162
Cerises; différenciation du suc de cerises d'avec le suc de framboises, par M. Jonscher. 323
Cérium ; sa séparation des autres terres rares, par M James. . . . . . . 449 et 482
Charcuteries (produits de la); recherche de la viande de cheval, par M. Telle . . . 143
— ; dosage rapide de l'amidon, par M. Telle 144
— ; dosage de l'amidon, par MM. Perrier et Fouchet . . 318
Chloral hydraté ; son dosage, par M. Self 31
— ; nouvelle réaction, par M. Mühe. 159
Chlorate de potasse ; sa recherche toxicologique, par M. Vitali 33
Chlorates ; leur dosage volumétrique, par MM. Brunner et Mellet 197
Chlorure d'argent ; sa séparation de l'iodure d'argent, par M. Baubigny 270
Chlorure de chaux ; incendie provoquée par sa décomposition spontanée 34
Chlorure mercurique : son dosage dans les comprimés, par M. Rimini 290
— ; même sujet par M. Saporetti 408
Chocolat : son examen microscopique, par M. Collin. 471
Chrome ; son dosage dans les ferrochromes, par MM. Caffin et Dhuique-Mayer . . 293
— ; sa recherche qualitative, par M. Pozzi-Escot. . . . 333
Cidres ; recherche de l'acide tartrique, par M. Le Roy . 16
— ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes 361
Cire de Carnauba ; ses caractères. 285
Citral ; son dosage dans l'essence de citron, par M. Bruylants 91
Cobalt ; sa séparation du nickel, par M. Pozzi-Escot . 66

Pages

— ; sa recherche en présence de grandes quantités de nickel, par M. Pozzi-Escot . 390
Coca ; dosage de l'ecgonine, par M. Greshoff. 353
Colles ; détermination de leur pouvoir adhésif, par M. Cambon 133
Colorantes (matières) ; détermination du pouvoir tinctorial, par M. Merritt Matthews 77
Colorimétrie ; nouveau colorimètre, par M. Steiger . . 191
Congrès international de l'alimentation, à Gand. . 415
Congrès international de chimie de Londres en 1909. 372
Congrès international des industries frigorifiques. 43 et 331
Congrès international pour la répression des fraudes 303
— ; compte rendu du Congrès, par M. Rocques . . 391 et 440
Congrès international de sucrerie et distillerie . . 42
Crésol ; sa recherche et sa séparation en présence de l'acide salicylique, du phénol, du menthol, par MM. Beythien et Atenstadt. . . 160
— ; réaction différentielle des crésols, par M. Denigès . . 401
Cuivre ; comparaison colorimétrique des solutions de cuivre et de nickel, par M. le Dr Milbauer 71
— ; action du radium sur les sels de cuivre, par Mme Curie et Mlle Gleditsch. . . . 396
— ; sa recherche par les thiosulfocarbamates, par M. Delépine 399
Cuivre (sulfate de) ; dosage de l'acidité libre, par M. Sims. 70
Cupriques (produits) : application en Algérie du règlement relatif à l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques 167
Digitalines ; leurs réactions colorées, par M. Garnier. . 273
Eau ; dosage de l'acide azotiques, par M. Frerichs . . . 29
— ; recherche de l'ammoniaque, par M. Corsini. . . . 75
— ; dosage du manganèse, par M. Ernyer 156
— ; même sujet, par M. Spurr-Weston. 157
—; influence des microbes sur la composition chimique des eaux, par M. Rouchy . . . 277
— ; recherche de l'ammoniaque, par M. Lambotte. . . 350

Pages

—: modifications pratiques de la méthode hydrotimétrique, par M. Telle 384
Eaux minérales ; recherche et dosage de l'arsenic, par M. Simonot 148
Ecgonine ; son dosage dans la coca, par M. Greshoff. . 353
Elémi (résine) ; ses réactions, par M. Stoepel 411
Engrais ; méthodes officielles italiennes pour leur analyse. 114
Ergot de seigle ; sa recherche dans la farine, par M. Fernau 246
Erythrosine ; son essai ; dosage de l'iode et du chlore en combinaison organique, par M. F. Jean 12
Essence d'absinthe ; sa caractérisation dans les liqueurs, par M. X. Rocques. 227
Essence de citron ; dosage du citral, par M. Bruylants . 91
Essence d'eucalyptus ; son titrage 355
Essence de muscade ; sa composition, par MM. Power et Salway 120
Essence de résine ; sa recherche dans les essences et notamment l'essence de térébenthine, par M. Grimaldi . 403
Essence de santal ; ses caractères, par MM. Parry et Bennett 356
Essences ; caractérisation de certaines essences au moyen du chlorhydrate de phloroglucine, par M. Kobert . . 287
Etain ; analyse de l'étain de Chine, par M. Browne. . . 30
— ; son dosage dans les scories, par M. Namias . . . 68
Ether ; son dosage rapide en présence de l'alcool, par MM. Fleischer et Frank 158
Europium ; sa séparation des autres terres rares, par M. James 482
Farine ; recherche du riz dans la farine de blé, par M. Peltrizot. 50
— ; même sujet, par M. Gastine 180
—; recherche de l'ergot de seigle, par M. Fernau. . . . 246
— ; caractères des vieilles farines, par M. Vuaflart . . . 437
Farine de netté : recherches sur sa composition et ses propriétés, par MM. Goris et Crété 277
Fécule ; son dosage dans la pomme de terre, par MM. Pellet et Métillon 9

Pages

Fer ; dosage du phosphore, par M. Chesneau 1
— ; sa recherche au moyen de l'acide protocatéchique, par M. Lutz. 113
— ; son dosage volumétrique dans les sels ferriques, par M. Pattenson Muir. . . . 156
— ; son dosage volumétrique en présence du vanadium, par MM. Warynsky et Mdivani 210
— ; son dosage dans les ferrochromes, par MM. Caffin et Dhuique-Mayer 293
— ; sa recherche par les thiosulfocarbamates, par M. Delépine 399
Ferricyanure (vert de) : sa préparation et ses propriétés, par M. Monteil 347
Ferrochromes ; leur analyse, par MM. Caffin et Dhuique Mayer 293
Ferrocyanure (vert de) ; sa préparation et ses propriétés, par M. Monteil. . . . 347
Fluor ; sa présence dans le vin résultant de l'emploi de produits œnologiques, par M. Carles 102
— ; son dosage colorimétrique, par M. Steiger 194
Fonte : dosage du phosphore, par M. Chesneau 1
— ; dosage du manganèse, par M. Raymond 279
— : dosage du soufre, par M. Raymond 281
Frambroises ; différenciation du suc de framboises d'avec le suc de cerises, par M. Jonscher 323
Fraudes (répression des fraudes) ; laboratoires d'Etat. 43, 122, 166, 167, 208, 367 et 415
— ; Loi complétant l'article 11 de la loi du 1er août 1905 et donnant aux Syndicats le droit de provoquer l'application de cette loi. 358
— ; arrêté créant des experts de la répression des fraudes. 367
— ; circulaire relative à l'application de la loi sur les fraudes en ce qui concerne la tromperie sur la quantité . 413
— ; circulaire du ministre de la justice relative aux mesures d'instruction prises en vue de la loi sur les fraudes. 454
Gélatine ; détermination de son pouvoir adhésif, par M. Cambon 133
— ; dosage de l'acide sulfureux, par M. Padé 299

Pages

Gingembre ; sa composition, par MM Kroemer et Sindall. 409
Glucose ; son dosage, par M. Glassman 117
Glycérine ; solubilité de certains sels dans la glycérine, par M. Ossendowski . . . 38
Graisses ; appareil pour la détermination de leur point de fusion, par M. Limbourg. . 320
Graisses comestibles ; décret relatif à la répression de leurs fraudes . . 164 et 327
Hélium ; sa recherche dans les minerais contenant de l'urane, par M. Bordas . . 317
Huile d'olive ; caractères des huiles algériennes, par M. Archbutt 203
Huiles ; caractères de diverses huiles végétales, par MM. Thomson et Dunlop. . 36
— ; décret relatif à leur réglementation en vue de la répression des fraudes. 164 et 327
Huiles minérales ; réactif pour les caractériser, par M. Schutz-Robin 408
Huile de pin ; ses caractères, par M. Bennett. . . . 410
Humidité ; son dosage dans les produits alimentaires et autres, par M Thörner . . 245
Hydrate de chloral ; son emploi pour les recherches microscopiques, par M. Schaer 244
Hydrogène ; nouveau procédé de préparation, par M. Moricheau-Beaupré. . . . 398
— ; son dosage dans les substances organiques, par MM. Breteau et Leroux 444
Hydrogène arsenié ; son dosage dans les gaz, par MM. Heckleben et Lockemann. . 321
Hydroquinone ; sa différention d'avec l'arbutine, par M. Lemaire. 105
Hydrotimétrie ; sa modification pratique, par M. Telle. 384
Hydroxyle ; détermination qualitative de ce groupe, par MM. Dobriner et Oswald. . 200
Hyoscine ; ses réactions, par M. Reichard 353
Hyposulfite de soude ; titrage de ses solutions, par M. Defrance 234
— ; recherche du sulfite de soude en sa présence, par MM. Weston et Jeffreys. . 240
Hyposulfites : recherche des sulfites en leur présence. . 155
Indicateurs ; emploi des colorants azoïques comme in-

Pages

dicateurs, par M. Prats y Aymerich 78
Indol ; sa recherche, par M. Denigès 189
Inosite ; sa caractérisation, par M. Denigès 108
Iodates ; leur dosage volumétrique, par MM. Brunner et Mellet. 197
Iodure d'argent ; sa séparation du chlorure d'argent, par M. Baubigny 270
Ipécacuanha ; son essai, par M. Gordin 118
Jalap ; essai de sa résine, par M. Deer. 324
Lactose ; recherche des sucres étrangers, par M. Anselmino 323
Lait ; dosage du lactose, par M. Carrez 17
— ; dosage du beurre, par M. Sidersky 22
— ; sa cryoscopie, par M. Gruner 35
— ; différenciation du lait cru et du lait cuit, par M. Gaucher. 146
— ; dosage du beurre dans le lait écrémé, par M. Lezé. 179
— ; compte rendu du 3e Congrès de l'industrie laitière, par M. Raczkowski. . . . 186
— ; recherche de l'eau oxygénée, par M. Feder 203
— ; dosage du lactose, par M. Guérin 235
— ; recherche du bicarbonate de soude, par M. Ferrari-Lelli 247
— ; dosage de l'extrait, par M. Revis. 247
— ; dosage rapide du bichromate de potassium, par M. Gouère 262
— ; dosage de la caséine, par M. Hart. 410
— ; caractérisation de son mouillage au moyen du réfractomètre, par M. Ackermann. 469
Lait de femme ; la réaction de Beaudouin sur le lait de femme ayant absorbé de l'huile de sésame, par M. le Dr Engel. 79
— ; dosage des albuminoïdes, par M. Barral. 236
Lanoline ; son dosage dans les savons, par M. Braun . 354
Lanthane ; sa séparation des autres terres rares, par M. James 482
Lies ; dosage de l'acide tartrique, méthode Goldenberg 1907 161
— ; dosage de l'acide tartrique, par M. Pozzi-Escot . . 266

Pages

Lignites ; détermination du pouvoir calorifique. . . . 73
Liqueurs ; caractérisation de l'essence d'absinthe, par M. X. Rocques 227
— ; même sujet, par MM. Duparc et Monnier 378
— ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes 364
— ; arrêté relatif aux colorants qu'on peut leur ajouter . . 366
Lithium ; sa présence et son dosage dans les substances alimentaires, par MM. Gérard et Meurin 149
Magnésium ; son dosage volumétrique, par M. Rosenthaler 28
— ; sa séparation d'avec les alcalis par le procédé à l'arséniate, par M. Weber . . 153
Manganèse ; son dosage dans l'eau, par M. Ernyer . 156
— ; même sujet, par M. Spurr-Weston 157
— ; son dosage volumétrique dans les fontes et aciers, par M. Raymond 279
Mastics ; analyses de mastics Serbat, par M. Fribourg . . 286
Menthol ; sa recherche et sa séparation en présence de l'acide salicylique, du phénol, du crésol, etc., par MM. Beythien et Atenstadt. . . 160
Mercure ; dosage de la vapeur de mercure dans l'air, par M. Menière 271
— ; titrage acidimétrique du précipité blanc de mercure, par MM. Rupp et Lehmann. 321
— ; sa recherche microchimique dans l'urine, par M. Lambardo. 322
Miel ; son acidité, par M. Utz. 409
— ; différenciation du miel naturel et du miel artificiel, par M. Fiehe. 454
Molybdène ; réaction colorée, par M. Bettel 154
Morphine ; son dosage dans l'opium, par M. Mühe. . . 289
Moutarde ; présence de l'amidon dans la moutarde de table, par M. Grélot . . . 275
Naphtols ; nouvelle réaction différentielle, par M. Volcy-Boucher. 335
Néodyme ; essai au chalumeau ; différenciation avec le praséodyme, par M. le Dr Milbauer 73
— ; sa séparation des autres terres rares, par M. James . 482
Netté (farine de) ; recherches

Pages

sur sa composition et ses propriétés, par MM. Goris et Crété 277
Nickel ; sa recherche qualitative, par M. Pozzi-Escot . 16
— ; son dosage et sa séparation des autres métaux au moyen de la diméthylglyoxime, par M. Brunck. . . . 26
— ; sa recherche et son dosage en présence du cobalt, du fer et du manganèse, par M. Pozzi-Escot 66
— ; sa séparation du cobalt, par M. Pozzi-Escot 66
— ; comparaison colorimétrique des solutions de cuivre et de nickel, par M. le Dr Milbauer 71
— ; sa recherche et son dosage en présence de 20.000 fois son poids de cobalt, par M. Pozzi-Escot 89
— ; sa recherche rapide en présence des éléments peu précipitables en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, par M. Pozzi-Escot. . . . 185
— ; son dosage, par M. Pozzi-Escot . . . . 186, 215 et 217
— ; sa recherche et son dosage, par M. Weber 241
— ; recherche du cobalt en présence de grandes quantités de nickel, par M. Pozzi-Escot. 390
Nitrates, voyez *Acide azotique*.
Nitrites, voyez *Acide azoteux*.
Œnologiques (produits); présence du fluor, par M. Carles. 102
Œufs ; examen des conserves d'œufs, par M. Welmans . 119
Opium ; dosage de la morphine, par M. Mühe . . . 289
Or ; sa séparation d'avec le platine, par M. Schardin. . 151
— ; son dosage dans les crasses, par M. Nissenson. . . 199
Oxyde de carbone ; sa recherche dans l'air, par MM. Ogier et Kohn-Abrest, 169 et 218
Ozone ; sa recherche dans un mélange de gaz, par MM. Keiser et Master. 243
Papiers ; leur examen microscopique, par M. Collin. 125
— ; dosage de l'arsenic dans les papiers de tenture, par M. Wiley 283
— ; même sujet, par M Thorpe. 404
Peroxyde d'azote; sa recherche dans un mélange de gaz, par MM. Keiser et Master. 243

Pages

Peroxyde d'hydrogène ; sa recherche dans un mélange de gaz, par MM. Keiser et Master 243
Pétroles ; leur essai. . . . 284
Phénol ; sa recherche et sa séparation en présence de l'acide salicylique, du crésol, etc., par MM. Beythien et Atenstadt 160
— ; son dosage, par M. Bougault. 400
Phosphates; leur analyse qualitative en milieu acide, par MM. Caron et Raquet . 373
Phosphore ; son dosage dans les fers, fontes et aciers, par M. Chesneau 1
— ; son dosage dans les matières organiques, par M. Bay 444
Pilocarpine ; réaction colorée, par M. Helch 80
Piment ; falsification de la poudre de piment, par M. Grandmont. 304
Plantal ; sa composition . . 286
Platine ; sa séparation d'avec l'or, par M. Schardin . . . 151
Plomb ; son dosage par voie sèche, par M. Nissenson. . 199
Poirés ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes . . 361
Polarimètre nouveau de Pellin, par M. Sidersky . . . 14
— ; poids ou tube normal, par M. Pellet 55
Pommes de terre ; dosage de la fécule, par MM. Pellet et Métillon 9
Potasse ; son dosage dans les engrais (méthode officielle italienne) 115
— ; son dosage dans les terres, par M. Ronnet. . . . 141
Praséodyme ; essai au chalumeau ; différenciation avec le néodyme, par M. le Dr Milbauer. 73
— ; sa séparation des autres terres rares, par M. James . 482
Précipité blanc de mercure ; son titrage acidimétrique, par MM. Rupp et Lehmann 321
Prix de la Société chimique de France. 123
Prix de la Société industrielle de Rouen 250
Quinquina ; titrage des alcaloïdes, par MM. Rupp et Seegers 75
Radium ; son action sur les sels de cuivre, par Mme Curie et Mlle Gleditsch . . . 396

Pages

Résine de pin ; son dosage, par M. Rebs 287
Résine de jalap ; son essai, par M. Deer 324
Résine élémi (réaction de la), par M. Stœpel. 411
Rhubarbe ; teneur en matières minérales, par M. Brander 325
Saccharine ; sa recherche dans le cacao, par M. van den Driessen 81
Saccharose ; sa séparation à l'aide du sulfate de chaux, par M. Kassner 246
Saindoux ; recherche des graisses étrangères, par M. Leys 57
Salicylate de soude ; son essai, par M. Alcock . . . 32
Samarium ; sa séparation des autres terres rares, par M. James 482
Sang ; moyen de reconnaître de petites taches de sang, par M. Cowie 355
Santonine ; sa falsification, par M. Lucchini. 355
Saucissons ; recherche de la viande de cheval, par M. Telle 143
— ; dosage rapide de l'amidon, par M. Telle 144
Savons ; dosage de la lanoline, par M. Braun. . . . 354
Scopolamine ; ses réactions, par M. Reichard. 353
Sélénium ; son dosage dans les corps organiques, par MM. Dobriner et Ostwald . . . 281
Semences ; arrêtés concernant la répression de leurs fraudes ; prélèvement des échantillons et laboratoire chargé des analyses . . . 166
Silice ; sa séparation de l'acide tungstique, par M. Defacqz. 346
Sirops ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes . . . 364
— ; arrêté relatif aux colorants qu'on peut leur ajouter . . 366
Soufre ; son dosage dans les matières organiques, par M. Bay 233
— ; appareil pour son dosage dans les fontes et aciers, par M. Raymond 281
Strychnine ; son dosage en présence de la brucine, par MM. Farr et Wright . . . 37
Styrax liquide ; ses falsifications, par M. Marris . . 37
Sublimé, voyez *Bichlorure de mercure*.
Suc gastrique ; recherche et dosage de l'acide chlorhydrique libre, par MM. Kastle et Arnoss 290
— ; poids ou tube normal, par M. Pellet. 56
Sulfites ; leur recherche en présence des hyposulfites ou des thionates 155
— ; leur recherche en présence des sulfates et des hyposulfites, par MM. Weston et Jeffreys 240
Sulfure de carbone ; son dosage dans les benzols, par M. Bay. 150
Superphosphates ; leur analyse par la méthode officielle italienne. 116
Tartre ; dosage de l'acide tartrique dans le tartre brut par la méthode Goldenberg 1907 161
— ; dosage de l'acide tartrique dans les tartres bruts, par M. Pozzi-Escot 266
Teinture d'aconit ; dosage de l'aconitine, par M. de Myttenaere 409
Terpine ; ses réactions, par M. Isnard 333
Terres ; dosage de la potasse dans les terres, par M. Ronnet 141
— ; dosage de l'acide nitrique au moyen du nitron, par M. Litzendorff 202
— ; dosage de l'acidité, par M. Süchting 289
Terres rares ; méthode pour leur séparation, par M. James . . . . . 449 et 482
Thorium ; sa séparation des autres terres rares, par M. James 450
Thuyone ; sa recherche dans les liqueurs, par M. Rocques 227
— ; même sujet, par MM. Duparc et Monnier. 378
Tissus ; dosage de l'arsenic, par M. Wiley. 283
Tonka (beurre de) ; ses caractères, par M. Duyk . . . 391
Tourbes ; détermination du pouvoir calorifique 73
Urine ; dosage de l'acétone, par M. Monimart 24
— ; réactif des pigments biliaires, par M. Krokiewicz . 35
— ; défécation des urines au moyen du ferrocyanure de potassium et de l'acétate de zinc, par M. Carrez. . . . 97
— ; recherche de l'inosite, par M. Denigès. 108

Pages

— ; recherche du brome, par M. Labat 113
— ; critique de la méthode Joulie pour le dosage de l'acidité, par M. Repiton. . 147
— ; dosage de l'acétone, par M. Echeman 237
—; recherche de l'acétone, par M. Lange 246
—; recherche des acides libres, par M. Repiton 269
— ; recherche des pigments biliaires, par M. Denigès. . 319
— ; recherche microchimique du mercure, par M. Lambardo 322
Vanadium ; son dosage, par MM. Warynski et Mdivani . 209
— ; son dosage volumétrique en présence du fer, par MM. Warynski et Mdivani . 210
— ; nouveau minerai, par M. Cabanach 286
Vaseline ; son analyse et ses caractères 37
Viande de cheval ; sa recherche dans les préparations de viande, par M. Fiche . . . 79
— ; sa recherche dans les saucissons, saucisses, etc , par M. Telle. 143
Vin ; dosage de l'alcool au moyen de la détermination de la température critique de dissolution, par MM. Duboux et Dutoit 4
— ; vin contenant de l'arsenic, par M. Fonnenti 34
— ; règles pour la recherche du mouillage, par M. Blarez. 47
— ; recherche dans les vins blancs de la couleur due à la chicorée, par M. Popescu. 101
— ; présence du fluor résultant de l'emploi de produits œnologiques, par M. Carles. 102
— ; recherche et présence de l'acide citrique, par M. Hubert 139
— ; examen polarimétrique des vins rouges et dosage des sucres, par M. Guérin . 150
— ; recherche et dosage de l'acide sulfurique, par M. Mensio 162
— ; recherche du mouillage, par M. Halphen 173
— ; recherche de l'acide citrique, par M. Favrel. . . . 177
— ; dosage de l'acidité, par M. Guérin 190
— ; dosage de l'extrait sec par la méthode des laboratoires officiels. 206
— ; l'acide citrique dans les vins naturels, par M. Astruc. 224
— ; même sujet, par M. Denigès. 226
— ; recherche des fluorures, par M. Vandam 260
— ; dosage de l'acide tartrique, par M. Pozzi-Escot . . 266
— ; recherches sur l'acide tartrique libre, par MM. Astruc et Mahoux 307
— ; dosage de l'acidité, par M. Favrel. . . . . . 315 et 343
— ; l'acide citrique dans les vins, par M. Dupont . . . 338
— ; étude théorique sur son acidité, par MM. Dutoit et Duboux. 417
— ; dosage de l'acide tartrique, par M. Mestrezat 433
— ; dosage de l'acide succinique, par M. Pozzi-Escot. . 439
— ; dosage simultané des sulfates, de l'acidité et des tannins dans les vins, par MM. Dutoit et Duboux 461
Vinaigres ; décret du 28 juillet 1908 relatif à l'application de la loi sur les fraudes . . 363
Zinc ; dosage de très petites quantités, par MM. G. Bertrand et Javillier. 45
— ; son dosage par la méthode de Schaffner, par M. Hassreidter. 151
— ; son dosage électrolytique, par M. Frary. 198
— ; son dosage volumétrique, par MM. Nissenson et Ketteinheil 242
Zirconium ; sa séparation des autres terres rares, par M. James 449

TABLE DES AUTEURS

	Pages
ACKERMANN. Caractérisation du mouillage du lait au moyen du réfractomètre. .	469
ALCOCK. Essai du salicylate de soude	32
ANDREWS. Indice de réfraction de l'alcool	245
ANSELMINO. Recherche des sucres étrangers dans le lactose.	323
ARCHBUTT. Caractères des huiles d'olive algériennes. .	203
ARNOSS et KASTLE. Recherche et dosage de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique.	290
ASTRUC. L'acide citrique et les vins naturels.	224
ASTRUC et MAHOUX. Sur l'acide tartrique libre dans les vins	307
ATENSTADT et BEYTHIEN. Recherche et dosage de l'acide salicylique, du phénol, du crésol, du menthol, etc.	160
AULD. Dosage de l'acétone .	33
BARRAL. Dosage des albuminoïdes dans le lait de femme	236
BARTHOLOMEW et ELDRED. Dosage de la cantharidine .	119
BAUBIGNY. Séparation de l'iodure et du chlorure d'argent	270
BAY. Dosage du sulfure de carbone dans les benzols .	150
— Dosage du soufre dans les matières organiques . . .	233
— Dosage du phosphore dans les matières organiques . .	444
BENNETT. Caractères des huiles de pin	410
BENNETT et PARRY. Caractères de l'essence de santal .	356
BERTRAND (G.) et JAVILLIER. Dosage de très petites quantités de zinc	45
BETTEL. Nouvelle réaction colorée du molybdène. . .	154
BEYTHIEN et ATENSTADT. Recherche et dosage de l'acide salicylique, du phénol, du crésol, du menthol, etc .	160
BLAREZ. Règles pour la recherche du mouillage des vins	47
BLUME et BUSCH. Dosage de l'acide picrique	204
BORDAS. Recherche de l'hélium dans les minerais contenant de l'urane	317
BOUGAULT. Dosage du phénol et de l'acide salicylique.	400
BRANDER. Cendres de la rhubarbe.	325
BRAUN. Dosage de la lanoline dans les savons	354
BRETEAU et LEROUX. Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques.	444
BROWN. Essai du sous-nitrate de bismuth.	324
BROWNE. Analyse de l'étain de Chine	30
BRUNCK. Dosage du nickel et sa séparation des autres métaux au moyen de la diméthylglyoxime	26
BRUNNER et MELLET. Dosage volumétrique des chlorates, bromates et iodates .	197
BRUYLANTS. Dosage du citral dans l'essence de citron . .	91
BUSCH. Dosage des nitrates en présence des nitrites . .	322
BUSCH et BLUME. Dosage de l'acide picrique	204
CABANACH. Nouveau minerai de vanadium	286
CAFFIN et DHUIQUE-MAYER. Analyse des terrechromes .	293
CAMBON. Détermination du pouvoir adhésif des colles et gélatines, au moyen du fusiomètre	133
CARLES. Le fluor et les produits œnologiques	102
CARON et RAQUET. Analyse qualitative des phosphates en liqueur acide.	373
CARREZ. Dosage du lactose dans le lait.	17
— Défécation des urines au moyen du ferrocyanure de potassium et de l'acétate de zinc	97
CASADEVANTE. Présence de l'acide cyanhydrique dans des bonbons	269
CHESNEAU. Dosage du phosphore dans les fers, fontes et aciers	1

Pages

— Essai du carborundum amorphe 85
COBLENTZ et OTTO MAY. Dosage de l'acide phosphorique. 244
COLLIN. Examen microscopique des papiers 125
— Examen microscopique des poudres de cacao et des chocolats. 471
CORSINI. Recherche de l'ammoniaque dans les eaux. . 75
COWIE. Moyen de reconnaître de petites taches de sang 353
CRÉTÉ et GORIS. Recherches sur la farine de netté . . . 277
CURIE et GLEDITSCH. Action du radium sur les sels de cuivre 396
CZAPSKI. Recherche de l'arsenic 155
DEER. Essai de la résine de jalap 324
DEFACQZ. Séparation de la silice et de l'acide tungstique 346
DEFRANCE. Titrage des solutions d'hyposulfite de soude. 234
DELÉPINE. Recherche du cuivre et du fer par les thiosulfocarbamates 399
DENIGÈS. Caractérisation de l'inosite. 108
— Dosage de petites quantités d'acide formique. 110
— Dosage chronométrique du formol 111
— Benzène commercial contenant des composés réagissant sur l'indol 188
— Recherche de l'indol . . . 189
— L'acide citrique normal des vins 226
— Recherche des pigments biliaires dans l'urine . . . 319
— Réactions différentielles des crésols 401
DHUIQUE-MAYER et CAFFIN. Analyse des ferrochromes . 293
DOBRINER et OSWALD. Recherche qualitative du groupe hydroxyle. 200
— Différenciation du camphre naturel d'avec le camphre artificiel. 201
— Dosage du sélénium dans les corps organiques . . . 281
DRIESSEN (Van den). Recherche de la saccharine dans le cacao 81
DUBOUX et DUTOIT. Dosage de l'alcool dans le vin. . . 4
— Etude théorique sur l'acidité du vin 417
— Dosage simultané des sulfates, de l'acidité et des tannins dans les vins 461
DUNLOP et THOMSON. Caractères de diverses huiles . 36
DUPARC et MONNIER. Identification de la thuyone dans les liqueurs 378
DUPONT (E.). L'acide citrique dans les vins 338
DUTOIT et DUBOUX. Dosage de l'alcool dans le vin . . 4
— Etude théorique sur l'acidité du vin. 417
— Dosage simultané des sulfates, de l'acidité et des tannins dans les vins 461
DUYK. Beurre de Tonka . . 391
ECHEMAN. Dosage de l'acétone dans l'urine 237
EHRENFELD. Dosage volumétrique du bismuth 29
ELDRED et BARTHOLOMEW. Dosage de la cantharidine . 119
ENGEL. La réaction de Baudoin sur le lait de femme ayant absorbé de l'huile de sésame 79
ERNYER. Dosage du manganèse dans l'eau 156
FAIRLIE. Analyse de nouveaux alliages 72
FARR et WRIGHT. Dosage de la strychnine en présence de la brucine 37
FAVREL. Recherche de l'acide citrique applicable au vin . 177
— Dosage de l'acidité des vins 315 et 343
FEDER. Recherche de l'eau oxygénée dans le lait . . . 203
FERNAU. Recherche de l'ergot de seigle dans la farine . 246
FERRARI-LELLI. Recherche du bicarbonate de soude dans le lait 247
FICHE. Recherche de la viande de cheval dans les préparations de viande . . . 79
FIEHE. Miel naturel et miel artificiel. 454
FILIPPI. Dosage de l'acide salicylique 162
FLEISCHER et FRANK. Dosage de l'éther en présence de l'alcool 158
FONNENTI. Vin contenant de l'arsenic 34
FOUCHET et PERRIER. Dosage de l'amidon dans les produits de la charcuterie . 318
FRANK et FLEISCHER. Dosage de l'éther en présence de l'alcool 158
FRARY. Dosage électrolytique du zinc 198

Pages

FRERICHS. Dosage de l'acide nitrique dans l'eau 29
FRIBOURG. Analyse des mastics Serbat 286
GADAMER. Recherche toxicologique de l'atoxyl. . . . 117
GARNIER. Réaction colorée des digitalines 273
GASTINE. Recherche du riz dans la farine de blé . . . 180
GAUCHER. Différenciation du lait cru et du lait cuit . . 146
— Ballon réserve pour liquides aseptiques 212
GÉRARD et MEURIN. Présence et dosage du lithium dans les substances alimentaires. 149
GLASSMANN. Dosage du glucose 117
GLEDITSCH et CURIE. Action du radium sur les sels de cuivre 396
GORDIN. Essai de l'ipécacuanha 118
GORIS et CRÉTÉ. Recherches sur la farine de netté. . . 277
GOUÈRE. Dosage rapide du bichromate de potassium dans le lait. 262
GRANDMONT. Falsification de la poudre de piment . . . 304
GREENISH et SELF. Dosage de la cantharidine dans les cantharides 323
GRÉLOT. Présence de l'amidon dans la moutarde de table. 275
GRESHOFF. Dosage de l'ecgonine dans la coca . . . 353
GRIMALDI. Recherche de l'essence de résine dans les essences similaires. 403
GRUNER. Cryoscopie du lait. 35
GUÉRIN. Examen polarimétrique des vins rouges et dosage des sucres 150
— Dosage de l'acidité des vins. 190
— Dosage du lactose dans le lait 235
HALPHEN. Recherche du mouillage des vins. . . . 173
— Caractérisation de l'acide benzoïque et sa recherche dans le beurre 382
HART. Dosage de la caséine dans le lait. 410
HASSREIDTER. Dosage du zinc par la méthode de Schaffner. 151
HECKLEBEN ET LOCKEMANN. Dosage de l'hydrogène arsénié dans les gaz. 321
HELCH. Réaction de la pilocarpine 80
HERDER. Caractérisation microchimique des alcaloïdes en histologie végétale. . . 32
HODGSON. Recherche du beurre de coco dans le beurre . 159
HUBERT. L'acide citrique dans les vins 139
ISNARD. Réactions de la terpine 333
JAMES. Méthode pour la séparation des terres rares, 449 et 482
JAVILLIER et BERTRAND (G.). Dosage de très petites quantités de zinc 45
JEAN (F.). Essai de l'érythrosine 12
JEFFREYS ET WESTON. Recherche du sulfite de soude en présence du sulfate et de l'hyposulfite de soude. . 240
JONSCHER. Différenciation du suc de framboises d'avec le suc de cerises 323
KASSNER. Séparation du saccharose à l'aide du sulfate chaux 246
KASTLE et ARNOSS. Recherche et dosage de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique 290
KEISER et MASTER. Recherche de l'ozone, du peroxyde d'azote et du peroxyde d'hydrogène dans un mélange de gaz 243
KETTENHEIL et NISSENSON. Dosage volumétrique du zinc 242
KOBERT. Caractérisation de certaines essences au moyen du chlorhydrate de phloroglucine 287
KOHN-ABREST et OGIER. Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air . . 169 et 218
KROEMER et SINDALL. Etude chimique du gingembre. . 409
KROKIEWICZ. Réactif des pigments biliaires dans l'urine. 35
LABAT. Dosage rapide de l'atoxyl et sa caractérisation microchimique. 107
— Recherche du brome dans l'urine 113
LAMBARDO. Recherche microchimique du mercure dans l'urine 322
LAMBOTTE. Recherche de l'ammoniaque dans les eaux. 350
LANGE. Recherche de l'acétone dans l'urine. 246
LEHMANN et RUPP. Titrage acidimétrique du précipité blanc de mercure. . . . 321
LEMAIRE. Différenciation de l'arbutine d'avec l'hydroquinone 105

	Pages
— Nouvelle réaction colorée de l'alypine.	301
LEROUX et BRETEAU. Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques	444
LE ROY. Recherche de l'acide tartrique dans le cidre . .	16
LEYS. Recherche des graisses étrangères dans le saindoux.	57
LÉZÉ. Dosage du beurre dans le lait écrémé	179
LIMBOURG. Appareil pour la détermination du point de fusion des graisses . . .	320
LITZENDORFF. Dosage de l'acide nitrique dans les terres et les plantes au moyen du nitron	202
LOCKEMANN et HECKLEBEN. Dosage de l'hydrogène arsénié dans les gaz . . .	321
LUCCHINI. Falsification de la santonine	355
LUTZ. Acide protocatéchique, nouveau réactif du fer . .	113
MAHOUX et ASTRUC. Sur l'acide tartrique libre dans les vins	307
MARRIS. Falsification du styrax liquide	37
MASTER et KEISER. Recherche de l'ozone, du peroxyde d'azote et du peroxyde d'hydrogène dans un mélange de gaz	243
MAURICHEAU-BEAUPRÉ. Nouveau procédé de préparation de l'hydrogène.	398
MDIVANI et WARYNSKI. Dosage de l'acide vanadique .	109
— Dosage simultané du fer et du vanadium	210
MELLET et BRUNNER. Dosage volumétrique des chlorates, bromates et iodates .	197
MÉNIÈRE. Dosage de la vapeur de mercure dans l'air.	271
MENSIO. Recherche et dosage de l'acide sulfurique dans les vins	162
MERRITT MATTHEWS. Détermination du pouvoir tinctorial des matières colorantes.	77
MESTREZAT. Dosage de l'acide tartrique dans le vin .	433
MÉTILLON ET PELLET. Dosage de la fécule dans la pomme de terre	9
MEURIN et GÉRARD. Présence et dosage du lithium dans les substances alimentaires.	149
MILBAUER. Comparaison colorimétrique des solutions de cuivre et de nickel . .	71
— Essai au chalumeau du néodyme et du praséodyme.	73
MITLACHER. Falsification de l'écorce de bourdaine . .	80
MONGOUR. Recherche du bacille de Koch dans les liquides organiques	348
MONIMART. Dosage de l'acétone dans l'urine	24
MONNIER ET DUPARC. Identification de la thuyone dans les liqueurs	378
MONTEIL. Dérivés colorés du cyanogène ; verts de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium	347
MONTI. Réaction colorée de l'aconitine	35
MORPURGO. Analyse d'un bitter.	354
MÜHE. Nouvelle réaction du chloral	159
— Dosage de la morphine dans l'opium	289
MÜNTZ et TRILLAT. Origine et variations des sulfates dans la bière	253
MYTTENAERE (de). Dosage des alcaloïdes dans la teinture d'aconit	409
NAMIAS. Dosage du bismuth dans les minerais et les scories	67
— Dosage du bismuth dans les alliages	68
— Dosage de l'étain dans les scories.	68
— Dosage de l'antimoine dans les scories	69
— Dosage de l'antimoine dans les alliages	69
NISSENSON. Analyse par voie sèche des minerais de plomb, argent et or.	199
NISSENSON et KETTENHEIL. Dosage volumétrique du zinc	242
OGIER et KOHN-ABREST. Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air . 169 et	218
OSSENDOWSKI. Solubilité de certains sels dans la glycérine	38
OSWALD et DOBRINER. Recherche qualitative du groupe hydroxyle	200
— Différenciation du camphre naturel d'avec le camphre artificiel	201
— Dosage du sélénium dans les corps organiques. . .	281
OTTO MAY et COBLENTZ. Dosage de l'acide phosphorique	244
PADÉ. Dosage de l'acide sulfureux dans la gélatine . .	299

Pages

PAESSLER. Dosage de l'acide lactique 161
PARRY et BENNETT. Caractères de l'essence de santal. 356
PATTERSON. Modification à l'appareil de Meyer pour la détermination des densités de vapeur 239
PATTENSON MUIR. Dosage volumétrique du fer . . . 156
PELLET. Poids ou tube normal 56
PELLET et MÉTILLON. Dosage de la fécule dans la pomme de terre 9
PELTRIZOT. Recherche du riz dans la farine de blé . 50
PERRIER et FOUCHET. Dosage de l'amidon dans les produits de la charcuterie . 318
POPESCU. Recherche dans les vins blancs de la couleur due à la chicorée 101
POWER et SALWAY. Essence de muscade. 120
POZZI-ESCOT. Recherche qualitative du nickel 16
— Recherche et dosage du nickel en présence du cobalt, du fer et du manganèse . . 66
— Séparation et dosage du cobalt et du nickel 66
— Recherche et dosage du nickel en présence de 20.000 fois son poids de cobalt. . 89
— Recherche rapide du nickel en présence des éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré. 185
— Dosage du nickel. 186, 215 et 217
— Dosage de l'acide tartrique dans les lies, les tartres et les vins 266
— Recherche qualitative du chrome 333
— Recherche du cobalt en présence de grandes quantités de nickel 390
— Dosage de l'acide succinique dans les liqueurs fermentées 439
PRATS Y AYMERICH. Les colorants azoïques comme indicateurs 78
RACZKOWSKI. Compte rendu du 3e Congrès de l'industrie laitière 186
RAQUET et CARON. Analyse qualitative des phosphates en liqueur acide 373
RAYMOND. Dosage du manganèse dans les fontes et aciers 279
— Dosage du soufre dans les fontes et aciers. 281

Pages

REBS. Dosage de la résine de pin 287
REICHARD. Réaction de la scopolamine ou hyoscine . 353
REPITON. Dosage de l'acidité urinaire 147
— Recherche des acides libres dans les liquides organiques, et, en particulier, l'urine . 269
REVIS. Dosage de l'extrait sec du lait 247
RIMINI. Dosage du chlorure mercurique dans les comprimés 290
ROBIN. Dosage de l'aldéhyde formique et de ses polymères 53
— Recherche de l'acide borique dans le beurre . . . 431
ROCQUES. Caractérisation de l'essence d'absinthe dans les liqueurs 227
— Compte rendu du Congrès international pour la répression des fraudes. . 391 et 440
RONNET. Dosage de la potasse dans les terres. 141
ROSENTHALER. Dosage volumétrique du magnésium. . 28
ROUCHY. Influence des microbes sur la composition chimique des eaux 277
RUFF. Différenciation des acides benzoïques pharmaceutiques 118
RUPP et LEHMANN. Titrage acidimétrique du précipité blanc de mercure. . . . 321
RUPP et SEEGERS. Titrage des alcaloïdes du quinquina. 75
RUST. Dosage des comprimés d'aldéhyde formique . . . 31
SALWAY et POWER. Essence de muscade. 120
SAPORETTI. Dosage des comprimés de sublimé . . . 408
SCHAER. Emploi de l'hydrate de chloral pour les recherches microscopiques. . . 244
SCHARDIN. Séparation de l'or et du platine 151
SCHULZ-ROBIN. Réactif des huiles minérales 408
SEEGERS et RUPP. Titrage des alcaloïdes du quinquina. 75
SELF. Dosage du chloral hydraté 31
SELF et GREENISCH. Dosage de la cantharidine sans les cantharides. 323
SEVERTZY (Von). Dosage de l'acide tartrique en présence des acides malique et succinique. 76
SIDERSKY. Nouveau polarimètre de Pellin. 14

Pages

— Dosage du beurre dans le lait 22
SIMONOT. Recherche et dosage de l'arsenic dans les eaux minérales 148
— Répartition de l'arsenic dans les organes après intoxication par l'atoxyl . . 448
SIMS. Dosage de l'acide libre en présence du cuivre ou d'autres sels métalliques . 70
SINDALL et KROEMER. Etude chimique du gingembre. . 409
SPURR WESTON. Dosage du manganèse dans l'eau . . 157
STEENSMA. Nouvelle réaction de l'antipyrine. 352
— Recherche de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique. 486
STEIGER. Nouveau colorimètre 191
— Dosage colorimétrique du fluor 194
STOEPEL. Réactions de la résine élémi 411
STRUBE. Recherche du beurre, du beurre de coco et de l'huile de palme dans le beurre de cacao 408
SÜCHTING. Dosage de l'acidité dans les terres . . . 289
TELLE. Recherche de la viande de cheval dans les saucissons, saucisses, etc. . . . 143
— Dosage rapide de l'amidon dans les saucissons, saucisses, etc. 144
— Modifications pratiques de la méthode hydrotimétrique. 384
THOMSON et DUNLOF. Caractères de diverses huiles . 36

Pages

THRÖNER. Dosage de l'humidité dans les produits alimentaires et autres . . . 245
THORPE. Dosage de l'arsenic dans les papiers, tissus, etc. 404
TRILLAT et MUNTZ. Origine et variations des sulfates dans la bière 253
TRALAPATANI. Caractérisation de l'alcool amylique . . . 356
UTZ. Dosage du camphre dans le celluloïd 162
— Acidité du miel 409
VANDAM. Recherche des fluorures dans les vins . . . 260
VITALI. Recherche toxicologique du chlorate de potasse. 33
VOLCY-BOUCHER. Réaction différentielle des naphtols . 335
VUAFLART. Caractères des vieilles farines 437
WARYNSKY et MDIVANI. Dosage de l'acide vanadique . 209
— Dosage simultané du fer et du vanadium 210
WEBER. Séparation du magnésium d'avec les alcalis . 153
— Recherche et dosage du nickel 241
WELMANS. Examen des conserves d'œufs. 119
WESTON et JEFFREYS. Recherche du sulfite de soude en présence du sulfate et de l'hyposulfite de soude . 240
WILEY. Dosage de l'arsenic dans les papiers de tentures, tissus, etc. 283
WRIGHT et FARR. Dosage de la strychnine en présence de la brucine 37

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

